

Philips Technisch Tijdschrift

BEHANDELENDE TECHNISCHE VRAAGSTUKKEN

SAMENHANGENDE MET DE PRODUCTEN, WERKWIJZEN EN ONDERZOEKINGEN
VAN DE N.V. PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN

REDACTIE: NATUURKUNDIG LABORATORIUM DER N.V. PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN, EINDHOVEN

DE NORELCO RÖNTGENDIFFRACTOMETER

door W. PARRISH *), E. A. HAMACHER *) en K. LOWITZSCH *).

539.262:548.733:621.387.424

Het röntgendiffractie-apparaat met geigerteller dat enige jaren geleden in dit tijdschrift beschreven is, is naderhand in vele opzichten gewijzigd. Het nieuwe instrument, dat nu reeds sinds enkele jaren in de handel verkrijgbaar is, zal in dit en een volgend artikel worden besproken. Er dient op gewezen te worden dat deze beschrijving niet alle inlichtingen zal bevatten die eventuele gebruikers van het instrument zullen wensen (hun staan speciale uitgaven van de firma ten dienste): de hoofdbedoeling is veeleer het licht te doen vallen op de technische voorwaarden en consequenties van het nieuwe ontwerp.

Inleiding

De toepassing van het röntgendiffractie-onderzoek als hulpmiddel bij technische en wetenschappelijke onderzoekingen heeft in een steeds toenemend aantal industriële en universiteitslaboratoria vaste voet gekregen. In het laatste decennium heeft men op dit gebied een nieuwe, succesvolle methode zien invoeren, nl. de directe meting en registratie van de intensiteiten der lijnen in röntgendiffractiediagram-

men met behulp van een geigertelbuis. Een op dit principe berustend röntgendiffractie-apparaat is in 1945 door de North American Philips Company ontworpen en op de markt gebracht. Dit instrument is ongeveer zes jaar geleden in dit tijdschrift beschreven ¹⁾. Fig. 1 geeft er een principeschets van; in het onderschrift worden enkele details betreffende het tot stand komen van het röntgendiffractiediagram en betreffende de focuseringsmethode gerecapituleerd.

In dit en een volgend artikel zal een geheel gewijzigde uitvoering van dit röntgendiffractie-apparaat worden beschreven, die aanzienlijk betere prestaties en veelzijdiger toepassingsmogelijkheden levert dan het eerste toestel. Dit nieuwe toestel, dat wij in het vervolg als röntgendiffractometer zullen aanduiden, is in fig. 2 afgebeeld ²⁾; het bevat drie delen, die ook afzonderlijk aangeschaft en desgewenst elk in combinatie met andere apparaten kunnen worden gebruikt: een normaal röntgenapparaat met een röntgenbuis voor algemeen diffractie-onderzoek, een goniometer met geigerteller, en

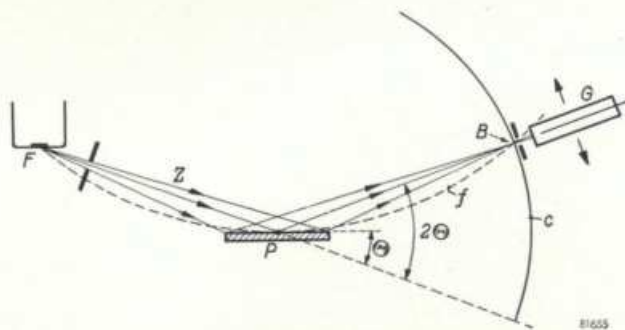


Fig. 1. Focusserende opstelling voor het röntgendiffractie-apparaat met geigerteller. Een divergerende röntgenstralenbundel Z, die van het focus F van de röntgenbuis komt, valt op het oppervlak van een vlak preparaat, dat bij P is opgesteld. Alle stralen die door geschikt georiënteerde kristallieten op het oppervlak van het preparaat over een bepaalde hoek θ (hoek van Bragg) worden afgebogen, convergeren bij benadering tot een enkele lijn bij B. Hier is de intreespleet van een geigertelbuis G geplaatst. Het diffractiediagram wordt afgetast (continue variatie van de hoek 2θ) door de telbuis langs de goniometercirkel c rond de as P te bewegen; het vlakke preparaat roteert daarbij met de halve hoeksnelheid om dezelfde as, zodat het altijd aan de focuseringscirkel f door F, P, B blijft raken (focusering volgens Bragg). (Deze „focusering” is natuurlijk geen echte focusering in de optische zin.)

*) Philips Laboratories, Irvington-on-Hudson, N.Y., U.S.A. — De heer Hamacher is 25 Maart 1954 overleden.

¹⁾ J. Bleekma, G. Kloos en H. J. Di Giovanni, Een röntgendiffractie-apparaat met geigerteller, Philips techn. T. 10, 1-13, 1948.

²⁾ Het toestel wordt reeds sinds enige tijd door de North American Philips Company, New York, gefabriceerd en op de markt gebracht. De belangrijkste eigenschappen van het toestel zijn eerder beschreven door W. Parrish en E. A. Hamacher op congressen van de A.S.X.R.E.D. 1947-1949, en in publicaties in Science 110, 368-371, 1949 en in Trans. Instr. Meas. Conf. Stockholm 1952, p. 95.

Een soortgelijke röntgendiffractometer wordt thans door de Philipsfabrieken te Eindhoven vervaardigd; de elektronische apparatuur van dit toestel wijkt in sommige details van die van het Amerikaanse toestel af.



Fig. 2. De Norelco diffractometer met geigertelbuis bevat drie delen: een normaal voor röntgendiffractiedoeleinden geconstrueerd röntgenapparaat (röntgendiffractiebus met hoogspanningsgenerator en regelinrichtingen, aan de linkerzijde), een uiterst nauwkeurige goniometer met geigertelbuis, die bovenop het röntgenapparaat is geplaatst, en een rek met elektronische apparatuur en een automatisch registreertoestel (aan de rechterzijde).

een rek met elektronische apparatuur en met een automatisch registreertoestel. De goniometer met geigerteller is afzonderlijk in fig. 3 weergegeven.

Voor deze beschrijving van de diffractometer zullen wij uitgaan van een vergelijking met het vroegere toestel, aangezien dit de lezer beter in staat zal stellen het belang van een aantal details van het ontwerp te begrijpen.

Eigenschappen van de diffractometer

Zowel bij het oude als bij het nieuwe toestel heeft men de typische voordelen van de meting met de geigerteller, nl. de onmiddellijke aflezing en registratie van de lijnintensiteiten en een zeer aanzienlijke tijdsbesparing in die gevallen waar slechts een gedeelte van het diffractiediagram geanalyseerd moet worden. Bij het nieuwe ontwerp zijn echter een



Fig. 3. De Norelco goniometer met geigertelbuis. De geigertelbuis, die onwrikbaar op de aftastarm van de goniometer is bevestigd, ziet men rechts boven. Een kruk voor het met de hand aftasten en schalen voor het aflezen van de diffractiehoek 2θ in graden en fracties van graden zijn rechts onderaan te zien. Het preparaat bevindt zich tussen twee cirkelvormige metalen platen, die de gebruiker tegen verstrooide röntgenstraling beschermen.

aantal essentiële verbeteringen verkregen, die we als volgt kunnen samenvatten:

- 1) Groter scheidend vermogen in het diffractiediagram.
- 2) Grotere nauwkeurigheid van de meting van diffractiehoeken en lijnintensiteiten.
- 3) Groter gebied van diffractiehoeken: met name wordt nu ook het gebied van de terugstraling bestreken, tot hoeken van $2\theta = 165^\circ$.

- 4) Betere aanpassing van het toestel bij gebruikelijke werkwijzen en daardoor meer universele bruikbaarheid. Twee goniometers en bijv. twee normale Debije-Scherrer-camera's kunnen thans gelijktijdig op een enkele röntgenbuis en generator worden gebruikt.

In het onderstaande zullen deze verbeteringen nog duidelijker en meer kwantitatief worden omschreven, waarbij dit lijstje ons als gids zal dienen.

Opstelling van röntgenbuis en goniometer

Duidelijkheidshalve beginnen wij met het laatste punt van de lijst, hoewel deze verbetering op betrekkelijk simpele wijze kon worden verkregen en hoewel zij voor sommige gebruikers van het instrument wel niet de belangrijkste zal zijn.

In de techniek van de normale fotografische diffractie-opnamen is het sinds lang gebruikelijk met een röntgenbuis te werken die vier vensters bezit, zodat hij vier diffractiecamera's gelijktijdig van röntgenstralen kan voorzien. De werktijd van de buis evenals de tijd van de bedienende persoon worden op deze wijze zeer efficiënt gebruikt. In *fig. 4* is de situatie geschetst. Men ziet in deze figuur dat de vier vensters van de röntgenbuis te verdelen zijn in twee paren, die verschillende bundels leveren. Het lijnvormige focus, dat op de anode van de röntgenbuis ontstaat (de focusafmetingen zijn bij de Norelco buis $10 \times 1,6$ mm), laat men de nuttige röntgenstralenbundel onder een kleine hoek met het anode-eindvlak uitzenden, aangezien men dan een schijnbaar focus van veel kleinere afmetingen en veel grotere röntgenhelderheid heeft. Door de twee tegenover elkaar gelegen vensters die, met een kijkhoek van bijv. 6° , in de lengterichting van het focus liggen, ziet men dan een klein, ongeveer vierkant

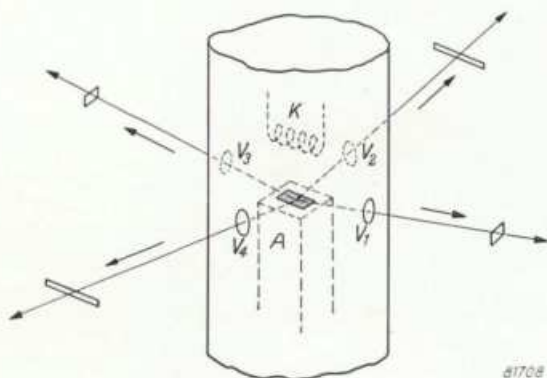


Fig. 4. Met een röntgenbuis die is voorzien van vier vensters kunnen vier diffractietoestellen gelijktijdig werken. Twee van de vensters (V_1, V_3) leveren een „puntvormig” schijnbaar focus, de twee andere (V_2, V_4) een lijnvormig schijnbaar focus. (In werkelijkheid staat de anode *A* boven de kathode *K*.)

focus; door de twee andere vensters, die onder dezelfde kijkhoek in een richting loodrecht op de focuslijn liggen, ziet men een langgerekt en zeer smal schijnbaar focus, met afmetingen bijv. $10 \times 0,16$ mm. Gebruikt men de laatstgenoemde vensters, met lijnvormig focus, dan zal een groot gedeelte van het focusoppervlak in het geheel niet ertoe bijdragen het nauwe collimatorsysteem van een normale Debije-Scherrer-camera met straling te vullen, terwijl, als men de eerstgenoemde vensters met puntfocus gebruikt, de straling van het gehele

focusoppervlak nuttig gebruikt kan worden. Deze vensters zijn dus voor de fotografische methode beter geschikt.

Bij het oude röntgendiffractie-apparaat nu waren zowel de röntgenbuis als de goniometercirkel, waarlangs de geigertelbuis beweegt, horizontaal geplaatst, en de „röntgenoptiek” van de opstelling berustte op het gebruik van een venster met puntfocus (vgl. het in ¹⁾ aangehaalde artikel).

Bij het nieuwe toestel daarentegen zijn zowel de röntgenbuis als de goniometer verticaal opgesteld; de geometrische situatie is dus bevorderlijk voor het gebruik van vier vensters overeenkomstig *fig. 4*. Bovendien is de röntgenoptiek van het nieuwe ontwerp gebaseerd op het gebruik van een venster met lijnfocus, zodat de twee vensters met puntfocus voor fotografische methodes beschikbaar blijven. Ten slotte dient er nog op gewezen te worden dat het vroegere röntgendiffractie-apparaat terwille van grotere eenvoud en spaarzaamheid was uitgerust met een met lucht gekoelde röntgenbuis voor slechts $35 \text{ kV}_{\text{max}}$, 125 W , terwijl voor het nieuwe toestel een normaal röntgenapparaat wordt gebruikt dat voorzien is van een met water gekoelde röntgendiffractie-buis voor $50 \text{ kV}_{\text{max}}$, 800 W (bij gebruik van een koperen anode). Met dit apparaat krijgt men röntgenbundels van zeer grote intensiteit, waarmee ook zwakke diffractielijnen goed kunnen worden gefotografeerd.

De foto *fig. 5* laat zien dat het gelijktijdig werken op alle vier vensters inderdaad goed uitvoerbaar is. In de afgebeelde opstelling ziet men een goniometer met geigerteller in gebruik op een der twee vensters met lijnfocus en twee Debije-Scherrer-camera's op de vensters met puntfocus; de vierde plaats is nog onbezet.

De nieuwe röntgenoptiek, die een der kernpunten van het nieuwe ontwerp is, zal dadelijk uitvoerig worden besproken, doch wij willen eerst kort uiteenzetten hoe het grote bestreken hoekgebied van de diffractometer is verkregen.

Het bestreken gebied van diffractiehoeken

Bij het oude toestel was het bestreken hoekgebied mechanisch beperkt doordat de beweging van de geigertelbuis naar hoeken boven $2\theta =$ ongeveer 90° belet werd door het anode-einde van het omhulsel van de röntgenbuis. Bij een met water gekoelde röntgenbuis, zoals voor de nieuwe diffractometer wordt gebruikt, kan men voor de koeling met een zo klein anodeoppervlak volstaan, dat het omhulsel van de buis slechts weinig buiten het focus behoeft uit te steken. Dit maakt het mogelijk de geigertelbuis zijn baan tot $2\theta = 165^\circ$ te doen vervolgen.

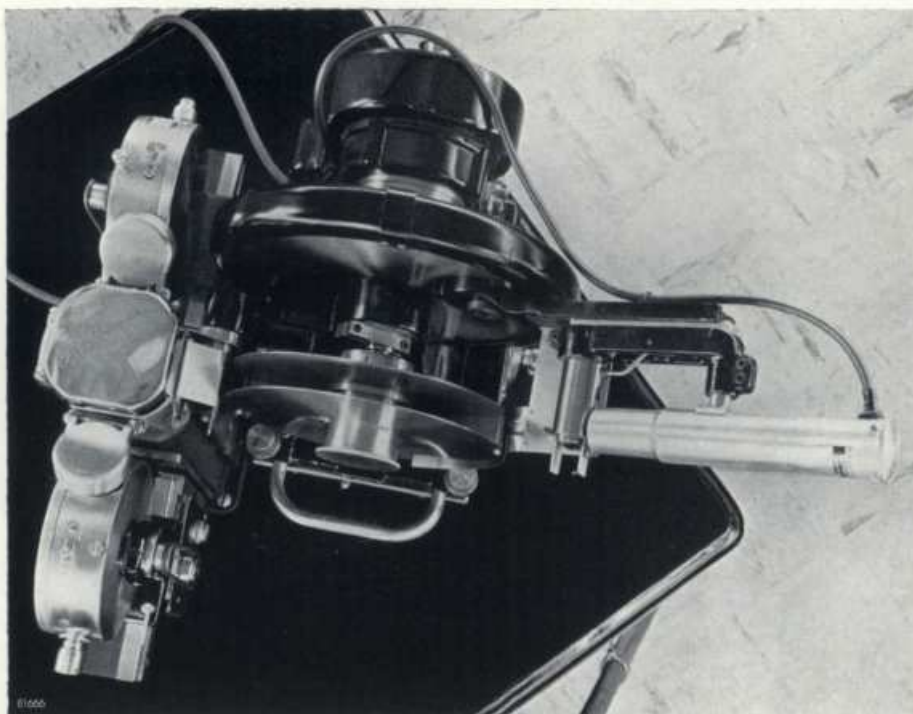


Fig. 5. Bovenaanzicht van een röntgenapparaat met drie gelijktijdig werkende diffractietoestellen. Links ziet men het anode-uiteinde van de röntgenbuis, erboven en eronder twee Norelco Debye-Scherrer-camera's, rechts ervan een goniometer met geigerteller. Bij het vierde venster van de röntgenbuis (d.i. aan de linkerzijde op de foto) kan ook nog een diffractietoestel worden geplaatst.

Om van deze mogelijkheid profijt te kunnen trekken, is het grote vermogen van de röntgenbuis essentieel, daar de diffractielijnen bij deze grote hoeken (terugstralingsgebied) in het algemeen zeer zwak zijn.

Terloops zij hier vermeld dat de grote röntgenintensiteit niet alleen te danken is aan het grotere vermogen van de röntgenbuis, doch ook aan het feit dat deze buis is voorzien van vensters van mica en beryllium in plaats van de vroeger gebruikte vensters van Lindemann-glas³⁾. Gegevens over de doorlating van verschillende soorten vensters zijn in tabel I verzameld. Men ziet dat de doorlating van 12 μ mica voor de CuK α -lijn (1,54 Å), die in de meeste gevallen wordt gebruikt, ongeveer 86% bedraagt. De doorlating van een venster samengesteld uit een dergelijke micafoelie en een dunne berylliumplaat is ongeveer 83%. Een Lindemann-venster ter dikte van 0,25 mm laat slechts 61% van CuK α door. Bij een zachtere straling, die voor sommige diffractie-onderzoekingen moet worden toegepast, bijv. CrK α -straling, is het venster van mica + beryllium nog sterker in het voordeel.

De vacuumdichte vensters van mica + beryllium zijn niet al te kostbaar en betrekkelijk eenvoudig te fabriceren, zodat het uit economisch opzicht niet bezwaarlijk is een röntgen-diffractiebuis van vier vensters te voorzien, zoals in het voorgaande is beschreven.

³⁾ Het gebruik van mica voor het intreevenster van de geigertelbuis, om deze een grotere gevoeligheid te geven, is reeds in het in ¹⁾ aangehaalde artikel beschreven. Daar werd ook reeds de mogelijkheid vermeld mica voor de uitreevensters van de röntgenbuis toe te passen. Een bepaald type röntgenbuis (contacttherapiebuis) die van een venster van mica + beryllium is voorzien, werd beschreven in Philips techn. T. 13, 27-29, 1951.

Tabel I. Berekende doorlating in % van verschillende soorten vensters, voor röntgenstralen van verschillende golflengten.

venster	röntgenspectraallijn	CuK α	CrK α
Lindemann-glas	0,5 mm	38	5
"	0,25 mm	61	22
Mica	12 μ	86	66
Beryllium	0,12 mm	96	90
Mica 12 μ + Be	0,12 mm	83	60

Röntgenoptiek van de diffractometer

De meest in het oog lopende verbetering die met de nieuwe diffractometer is verkregen, is wel zijn zeer groot scheidend vermogen, dwz. de buitengewone scherpte van de geregistreerde diffractielijnen. Werkt men met CuK α -straling en registreert men het diffractiediagram van een goed gekristalliseerd poederpreparaat (waarvan de diffractielijnen een uiterst geringe intrinsieke breedte bezitten), dan hebben de geregistreerde K α_1 -lijnen, als men een ontvangspleet van dezelfde breedte als de bron gebruikt, in het voorwaartse reflectiegebied een breedte van $\Delta 2\theta \approx 0,1^\circ$, op halve piekhoogte gemeten. De splitsing van de lijnenparen die van de CuK α_1 - en K α_2 -stralingen afkomstig zijn, wordt in de registrogrammen van de diffractometer zichtbaar

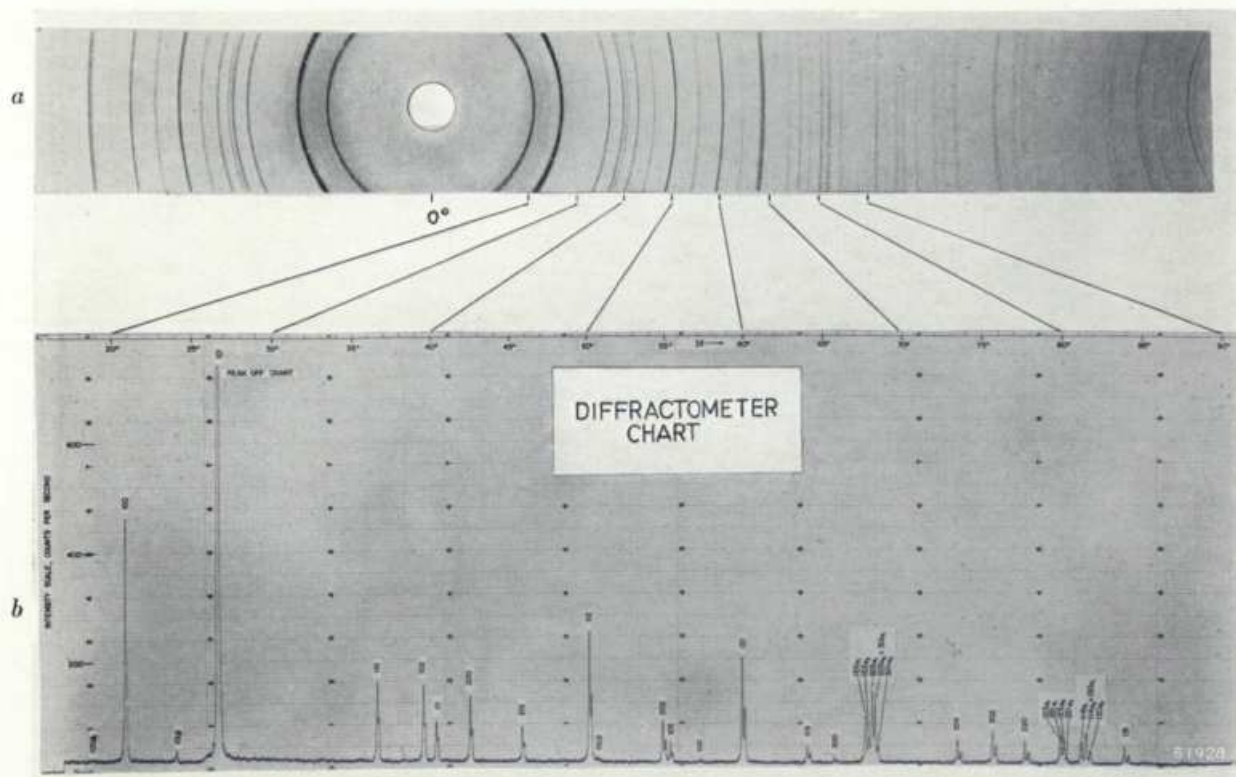


Fig. 6. a) Röntgendiffractiediaagram van kwartspoeder, opgenomen met een Debye-Scherrer-camera van 114,6 mm diameter. Gefilterde $\text{CuK}\alpha$ -straling, 40 kV_{max} , 20 mA, belichtingstijd twee uur. b) Registrogram, automatisch opgenomen door de nieuwe Norelco diffractometer bij dezelfde belasting van de röntgenbuis. Duur van de registratie 4,8 uur.

bij $2\theta > \text{ongeveer } 30^\circ$, terwijl zij in diffractiedia-grammen die langs normale fotografische weg opge-nomen zijn, eerst bij aanzienlijk grotere diffractie-hoeken ($2\theta > 110^\circ$) te zien is; zie fig. 6.

Dit grote scheidende vermogen is in hoofdzaak te danken aan een verkleining van de effectieve breedte van de röntgenstralenbron: het focus van de röntgen-buis, met afmetingen $10 \times 1,6$ mm, wordt hier gezien onder een hoek van slechts 3° met het anode-opervlak en in een richting loodrecht op zijn lengte (dwz. er wordt een lijnfocusvenster gebruikt, zoals boven reeds vermeld). De effectieve breedte van de bron bedraagt onder deze omstandigheden 0,08 mm, tegenover 0,2 mm bij het vroegere röntgendiffractie-apparaat. Fig. 7 illustreert het verschil tussen de oude en de nieuwe methode.

De vervanging van de puntvormige schijnbare röntgenstralenbron in fig. 7a door de lijnvormige bron in fig. 7b werd mogelijk door twee wijzigingen in het ontwerp, nl. de invoering van een geigertel-buis met chloor als doofmiddel en de plaatsing van twee „spleetrasters” in de röntgenstralenbundel; zie fig. 7b en fig. 8. Laten we eerst nagaan wat er zou gebeuren als wij de spleetrasters weglieten. De lang-gerekte schijnbare röntgenstralenbron kan worden samengesteld uit een groot aantal puntvormige

bronnen, die zijn gerangschikt op een horizontale lijn evenwijdig aan de as waarom het preparaat en de telbuis draaien. Beschouwen wij nu een aantal gedachte verticale vlakken, loodrecht op de genoem-

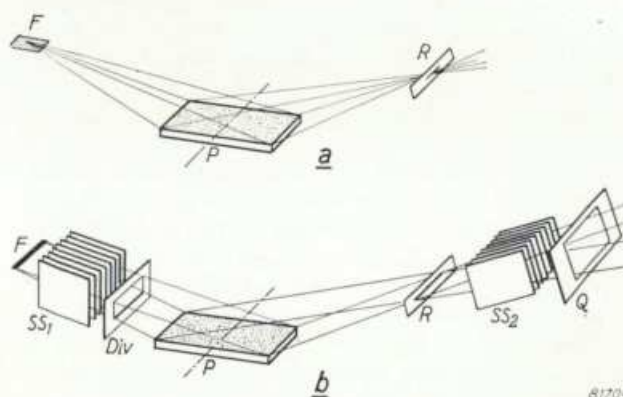


Fig. 7. a) Röntgenoptiek van het vroegere toestel, dat in het in noot 1) aangehaalde artikel is beschreven. Er wordt een puntvormige schijnbare bron F gebruikt. De intreespleet R van de telbuis moet tamelijk kort zijn, om bij het aftasten lijnen met een smal profiel te registreren. P is het vlakke preparaat.

b) Röntgenoptiek van het nieuwe toestel. Er wordt een lijn-vormige schijnbare bron F gebruikt. De intreespleet R heeft dezelfde lengte als de bron. Dit is mogelijk geworden door de toepassing van spleetrasters SS_1 en SS_2 in combinatie met een geigertelbuis met chloor als doofmiddel. Div is de spleet die de verticale openingshoek van de primaire bundel bepaalt, Q is een spleet voor het elimineren van verstrooide straling.

de goniometeras, dan zal iedere puntvormige bron in zijn eigen verticale vlak een diagram van zeer smalle diffractievlekken doen ontstaan. In werkelijkheid echter zal ten gevolge van de horizontale divergentie der stralen, die door het focus worden uitgezonden, iedere puntvormige bron horizontaal gelegen

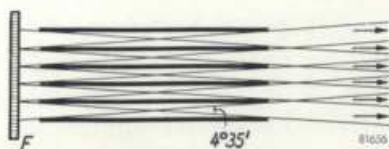


Fig. 8. Spleetraster, bestaande uit een aantal molybdenium-foelies van 0,025 mm dikte. F = focus. Het raster laat röntgenstralen evenwijdig aan de foelies door en onderdrukt stralen die scheef binnentreden. (De werking kan worden vergeleken met die van het bekende Potter-Bucky-raster, dat gebruikt wordt voor het onderdrukken van verstrooide straling in de röntgendiagnostiek.)

diffractielijnen leveren en dus tot de diagrammen in de vlakken van alle andere puntvormige bronnen bijdragen. Aangezien deze lijnen de vorm van ringstukken hebben (het sterkst gekromd zijn de ringen bij hoeken 2θ in de buurt van 0° en 180° , zoals wel bekend is van fotografisch opgenomen Debije-Scherrer-diagrammen, zie fig. 6a), zou de superpositie van de bijdragen van alle naast elkaar gelegen puntvormige bronnen zeer brede diffractielijnen opleveren met een asymmetrische intensiteitsverdeling over de lijndoorsnede, zoals door fig. 9 wordt geïllustreerd. Dit nu voorkomt men door de toevoeging van de twee spleetrasters. Elk hiervan bestaat uit een aantal dunne (0,025 mm) molybdeniumfoelies, die zodanig in de röntgenstralenbundel zijn geplaatst dat de nauwe tussenruimten tussen naburige foelies als het ware als de boven vermelde, gedachte, verticale vlakken kunnen worden beschouwd. Ieder afzonderlijk punt van de lijnvormige bron kan nu vrijwel geen straling buiten zijn „eigen” vlak bijdragen, daar de scheef gerichte stralen op

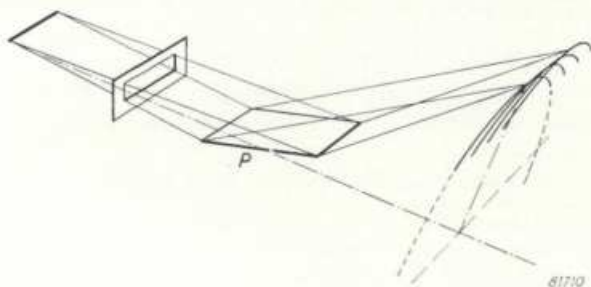


Fig. 9. Laat men de spleetrasters in de opstelling van fig. 7b achterwege, dan levert voor een gegeven stand van het preparaat elk punt van de lijnvormige bron een eigen diffractielijn, die de hele lengte van het venster van de telbuis beslaat en die ringvormig gekromd is, met het krommingsmiddelpunt op de primaire straalrichting ($2\theta = 0^\circ$). Deze gekromde diffractielijnen van alle punten van de bron worden opgeteld tot een zeer brede diffractielijn met asymmetrisch profiel.

hun lange weg door de foelies sterk worden geabsorbeerd. De horizontale divergentie der stralen wordt door elk spleetraster tot de zeer kleine waarde van $4^\circ 35'$ beperkt, en men verkrijgt aldus de zeer scherpe lijnen die in fig. 6b zijn te zien. Ook bij kleine diffractiehoeken ($2\theta = 5$ tot 10°), waar de lijnen nogal sterk gekromd worden, toont de over een lijndoorsnede gemeten intensiteitsverdeling (het lijnprofiel) nog een goede symmetrie; zie fig. 10.

De geigertelbuis, die met zijn venster op de plaats van een diffractielijn is gebracht, geeft de lijnintensiteit aan, waarbij hij de ontvangen röntgenenergie over de lengte van de lijn (parallel aan de rotatie-as van het preparaat) integreert. Hier komt de tweede bovengenoemde factor naar voren, nl. de toevoeging van chloor tot de gasvulling van de telbuis. De vroeger gebruikte telbuizen bevatten argon voor het absorberen van de röntgenquanta (en voor de

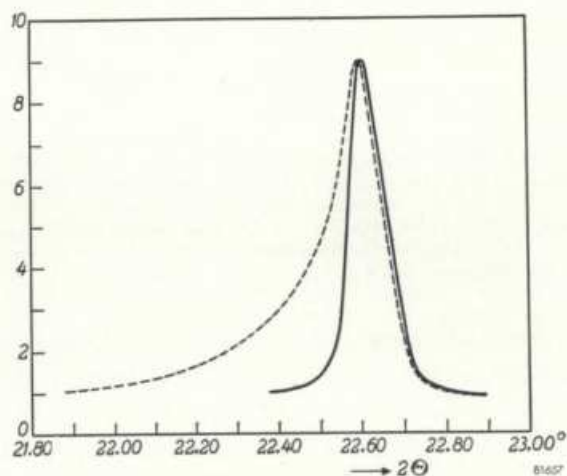


Fig. 10. Met de diffractometer opgenomen profiel van een diffractielijn, zonder (gestippeld) en met (getrokken) gebruik van de spleetrasters.

productie van foto-electronen), alsmede methyleenbromide, dat als doofmiddel fungeerde. Deze buizen hebben een nogal beperkt „gevoelig volume”: alleen voor die quanta die binnen ongeveer $1\frac{1}{2}$ mm van de axiale anodedraad binnentraden, bestond er een grote waarschijnlijkheid dat zij werden geteld. De integratie werd derhalve in feite slechts over een lengte van 3 mm van de lijn uitgevoerd. Toch droegen gereflecteerde stralen, afkomstig van de gehele preparaatlengte (10 mm), tot deze integratie bij, dank zij de vrij grote toegelaten horizontale divergentie. Bij de in fig. 7b weergegeven röntgenoptiek van de nieuwe goniometer echter zou een beperking van de effectieve lijnlengte tot 3 mm ter plaatse van het intreevenster van de geigertelbuis tot gevolg hebben dat gereflecteerde stralen die van de einden van het oppervlak van het preparaat afkomstig zijn, niet meegeteld worden, en dat de

uiteinden van de röntgenstralenbron niet tot de geïntegreerde lijnintensiteit bijdragen. Het is voor de gewijzigde röntgenoptiek essentieel dat de chloorteller een veel groter gevoelig volume bezit, dat de gehele breedte van 10 mm van de röntgenbundel in de goniometer beslaat (fig. 11): dit waarborgt dat

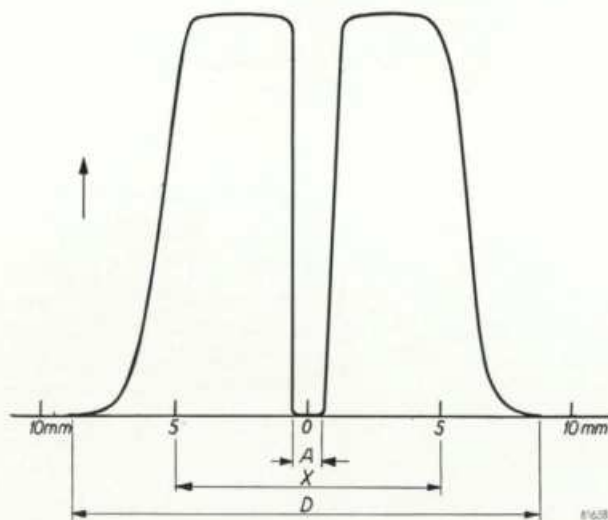


Fig. 11. Radiale verdeling van de gevoeligheid, in willekeurige eenheden, van een geigertelbuis met chloor als doofmiddel (type 62019). A = diameter van de axiale anodedraad met glasparsel, X = breedte van de röntgenstralenbundel bij gebruik van de nieuwe röntgenoptiek, D = inwendige diameter van de geigertelbuis.

zowel het focusoppervlak als het preparaatoppervlak ten volle wordt gebruikt (volledig gebruik maken van het preparaatoppervlak is van belang voor een goede statistische middeling over de reflecties der kristallieten).

De chloortellers hebben ook nog andere voordelen, bijv. een zeer lange levensduur, een betrekkelijk lage vereiste spanning en een lang „plateau” (vlak gedeelte van de karakteristiek); wij zullen hier echter niet verder op deze punten ingaan ⁴⁾. Een foto van de telbuis in zijn tegenwoordige vorm is in fig. 12 te zien.

Hoewel de geigertelbuis in zijn tegenwoordige vorm uitstekende eigenschappen voor het detecteren van straling bezit, zijn in de laatste tijd nog andere soorten detectoren voor de diffractometer ontwikkeld, nl. speciale uitvoeringen van de proportionele teller en de scintillatieteller. Beide hebben het voordeel van een zeer korte „dode tijd”, waardoor het mogelijk is veel grotere aantallen impulsen per sec te tellen dan met de geigerteller. Bovendien geven zij de mogelijkheid onderscheid te maken tussen impulsen van verschillende sterkte, wat in sommige gevallen nuttig zijn kan. Een voorbeeld is de röntgendiffractometrie van radioactieve preparaten, waarbij de achtergrond die in het diffractiediagram wordt veroorzaakt door de radioactiviteit, zeer sterk kan worden verminderd als

men een scintillatieteller gebruikt ⁵⁾. De laatstgenoemde heeft bij de golflengten die normaal in het röntgendiffractie-onderzoek worden gebruikt, een groter quantumrendement dan alle andere stralingsdetectoren, nl. van bijna 100 %.

Het is interessant het oude en het nieuwe toestel te vergelijken wat betreft het aantal impulsen per seconde dat men voor een gegeven diffractielijn krijgt. Er dient op te worden gewezen dat bij een gegeven werkelijke focusoppervlakte een kristalliet van het preparaat dat het gehele focus „ziet”, een zelfde stralingsenergie per seconde zal ontvangen, onafhankelijk ervan of het focus in zijn breedte- of in zijn lengterichting wordt gezien en onafhankelijk van de kijkhoek (binnen zekere grenzen) ⁶⁾. Dit welbekende fundamentele feit heeft in ons geval tot gevolg, dat het grotere scheidende vermogen alleen in zoverre een verlies aan lijnintensiteit medebrengt, als de horizontale divergentie der stralen verminderd is; daardoor kan nl. een kristalliet slechts een gedeelte van het focus zien. Dit verlies wordt echter ruimschoots gecompenseerd door de veel grotere stralingsopbrengst per cm² van het focus (hogere specifieke focusbelasting, die mogelijk gemaakt is door de waterkoeling).



Fig. 12. De geigertelbuis, type 62019, die in de Norelco diffractometer wordt gebruikt. De röntgenstralen treden door het venster aan het uiteinde van de buis binnen en lopen in een richting evenwijdig aan de axiale anodedraad. Het venster bestaat uit mica van 12 micron dikte. De buis is gevuld met argon tot een druk van ongeveer 55 cm Hg en met chloor tot enkele mm Hg als doofmiddel. De buis werkt op een spanning van 1400 tot 1500 volt, het „plateau” is minstens 300 volt lang.

De goniometer; justering

Ten einde volledig profijt te trekken van het bereikte grote scheidend vermogen, was het nodig ervoor te zorgen dat de diffractiehoeken met vol-

⁵⁾ T. R. Kohler en W. Parrish, X-ray diffractometry of radioactive samples, verschijnt binnenkort in Rev. sci. Instr. Zie ook: J. Taylor en W. Parrish, Absorption and counting efficiency data for X-ray detectors, verschijnt eveneens binnenkort in Rev. sci. Instr.

⁶⁾ Dit is daaraan toe te schrijven dat de op de anode vallende elektronen slechts tot zeer geringe diepte indringen, terwijl de röntgenstralen, die worden opgewekt op een diepte waar de elektronen afgeremd worden, vrijwel onverzwakt de anode kunnen verlaten, zelfs in richtingen die bijna evenwijdig aan het anodeoppervlak lopen. Naar alle (voorwaartse) richtingen draagt dus een zelfde volume van het anodemateriaal tot de straling bij. Vgl. bijv. Philips techn. T. 3, 265, 1938.

⁴⁾ Zie N. Warmoltz, Geiger-Müller-tellers, Philips techn. T. 13, 259-270, 1951.

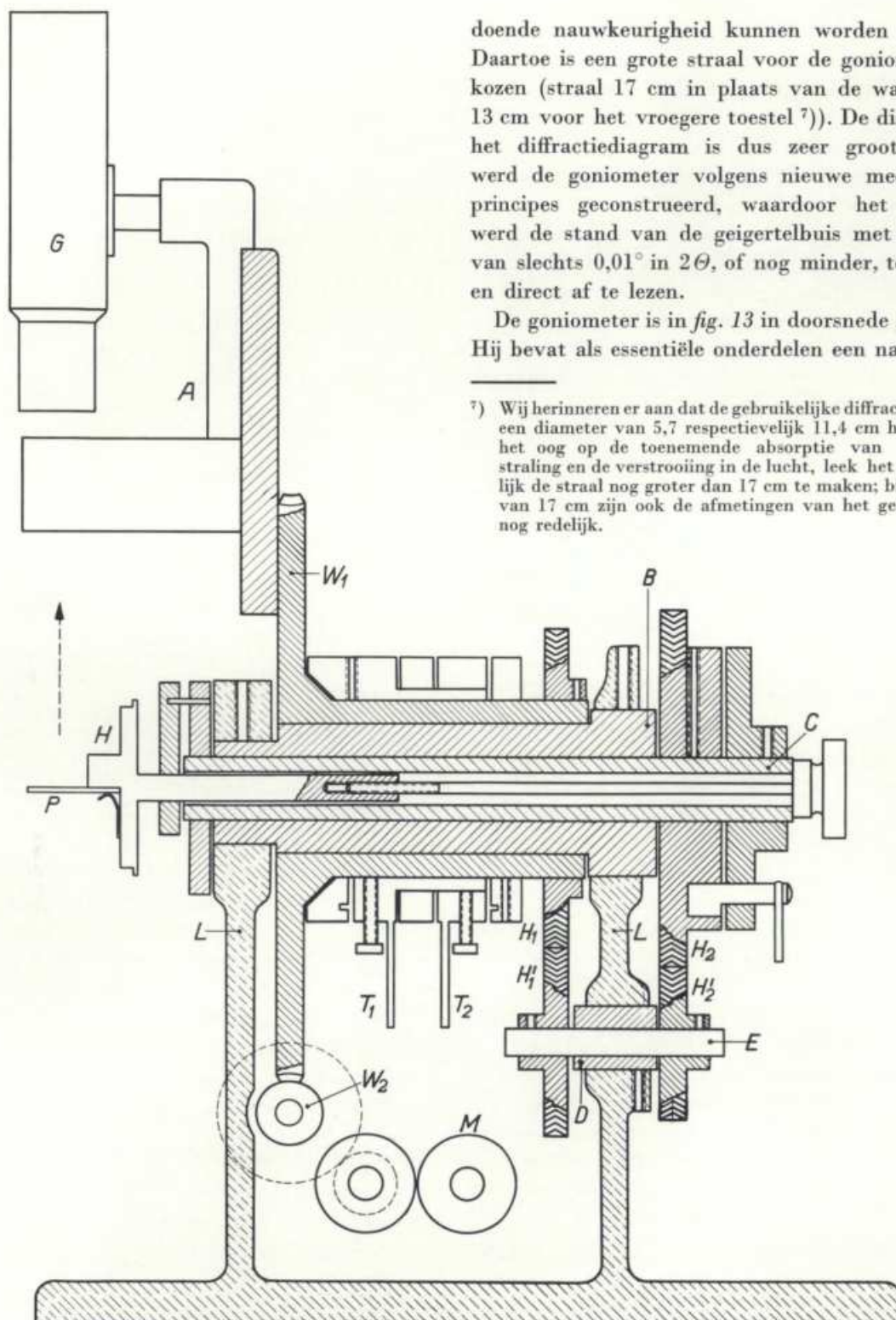


Fig. 13. Doorsnede van de goniometer. W_1 = tandwiel van 25 cm diameter, dat de arm A met de hieraan bevestigde geigertelbuis G draagt en dat roteert om de doorboorde cylinder B die als leger dient. W_1 wordt door de motor M en het wormwiel W_2 aangedreven. Op W_2 bevindt zich een schaal voor het aflezen van de draaiingshoek 2θ van de arm A . C = holle as, die de preparaathouder H met het preparaat P draagt. W_1 en C zijn met elkaar gekoppeld door middel van een stel visgraattandwielen H_1 , H_1' en H_2 , H_2' , die bewerkstelligen dat C met de helft van de hoeksnelheid van W_1 draait (focusering volgens Bragg, fig. 1).

B en C zijn nauwkeurig coaxiaal, doch de cylinder B is enigszins excentrisch in legers in het frame L ondersteund. Door B een weinig te draaien, wordt tijdens de fabricage het tandwiel W_1 dichter bij de wormaandrijving W_2 gebracht, zodat deze wielen nauwkeurig in elkaar grijpen en bovendien elkaar nog enigszins vervormen („cold-working”), waardoor de speling tot een minimum teruggebracht wordt. Hetzelfde geldt voor het tandwielenstel H , het vervormen hiervan wordt afzonderlijk uitgevoerd en geregeld, door de excentrisch ondersteunde cylinder D te draaien waarin de nevenas E gelegerd is.

Door de holle as C is nog een hulpas geleid om het preparaat in zijn eigen vlak te doen roteren.

doende nauwkeurigheid kunnen worden gemeten. Daartoe is een grote straal voor de goniometer gekozen (straal 17 cm in plaats van de waarde van 13 cm voor het vroegere toestel ⁷⁾). De dispersie in het diffractiediagram is dus zeer groot. Tevens werd de goniometer volgens nieuwe mechanische principes geconstrueerd, waardoor het mogelijk werd de stand van de geigertelbuis met een fout van slechts $0,01^\circ$ in 2θ , of nog minder, te bepalen en direct af te lezen.

De goniometer is in fig. 13 in doorsnede getekend. Hij bevat als essentiële onderdelen een nauwkeurig

⁷⁾ Wij herinneren er aan dat de gebruikelijke diffractiecamera's een diameter van 5,7 respectievelijk 11,4 cm hebben. Met het oog op de toenemende absorptie van langgolvlige straling en de verstrooiing in de lucht, leek het niet wenselijk de straal nog groter dan 17 cm te maken; bij een straal van 17 cm zijn ook de afmetingen van het gehele toestel nog redelijk.

bewerkt tandwiel van 25 cm diameter met een wormaandrijving (W_1 en W_2). Aan het tandwiel is de geigertelbuis in radiale stand onwrikbaar bevestigd. Op de as van het wormwiel is de hoofdschaal aangebracht, die een directe aflezing van 2θ tot op $0,01^\circ$ veroorlooft. Het aantal volledige omwentelingen van het wormwiel wordt door een hulpas met een mechanisch telwerk aangegeven. De genoemde nauwkeurigheid is verkregen door het tandwiel en de worm elkaar onder sterke druk „koud” te laten vervormen⁸⁾. Het te onderzoeken preparaat, dat men in de vorm van een vlakke plaat van afmetingen 20×10 mm maakt (P in fig. 13), wordt geplaatst op de houder, die gedragen wordt door een holle as, die in het holle leger van het grote tandwiel draait en met het laatste gekoppeld is door een stel visgraattandwielen. Deze laatste, die eveneens door wederkerig koud vervormen nagenoeg geheel vrij van speling worden gemaakt, zorgen ervoor, dat het preparaat met precies de halve hoeksnelheid draait als de geigertelbuis.

Om de bovenvermelde meetnauwkeurigheid voor de diffractiehoeken te bereiken, moet de nulstand van de goniometer met een fout van hoogstens $0,01^\circ$ in 2θ zijn bepaald. Men gaat daartoe als volgt te werk. Op de preparaathouder plaatst men een nauwe spleet (fig. 14a). Het instelvlak van de houder bevat de draaiingsas van het preparaat, en bij de fabricage is gezorgd dat deze as hoogstens 0,01 mm van de draaiingsas van de goniometerarm afwijkt. Men draait de goniometerarm langzaam, in stappen van $0,01^\circ$, door de röntgenstralenbundel heen die door de spleet treedt. De daarbij gevonden stand van maximale röntgenintensiteit is de gezochte nulstand, mits de spleet zich precies op de goniometeras bevond. De onvermijdelijke afwijking bij deze plaatsing compenseert men door de preparaathouder 180° te draaien en dan de meting te herhalen. De goniometerstand midden tussen de twee standen van maximale intensiteit is de juiste nulstand. Bij deze stand van de goniometerarm schroeft men de gradenschaal los en zet hem op $0,00^\circ$.

Bij deze stand van de arm moet nu verder nog de preparaathouder zodanig worden gedraaid dat het instelvlak (oppervlak van het preparaatplaatje) precies evenwijdig aan de nulrichting komt te staan. Dan is men er zeker van dat bij het aftasten het instelvlak altijd een hoek met de nulrichting zal insluiten, half zo groot als die van de goniometerarm (zie fig. 1). Deze zg. 2:1-instelling verkrijgt men door — als de goniometerarm in de nulstand geplaatst

is — een vlak geslepen metaalplaat op de plaats van het preparaat te brengen (fig. 14b) en de houder met een justerschroefje zo te draaien dat de geigerteller een maximale röntgenintensiteit ontvangt.

Zoals reeds werd opgemerkt, zorgt men bij de fabricage ervoor dat het instelvlak van de preparaathouder minder dan 0,01 mm van de goniometeras afwijkt. Zou het preparaat bijv. 0,075 mm van deze

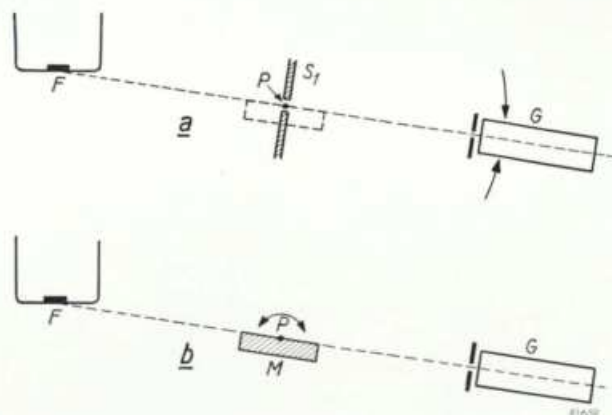


Fig. 14. Methode voor het justeren van de goniometer. a) Een nauwe spleet S_1 wordt aangebracht op de plaats van de rotatie-as P van het preparaat. De geigertelbuis G wordt dan naar een zodanige stand gedraaid dat men de grootste intensiteit van de door de spleet doorgelaten directe röntgenstralenbundel registreert (F = focus van de röntgenbuis). Dit is dan de nulstand van de goniometer. b) Een vlak geslepen metaal plaatje M wordt op de preparaathouder bevestigd en zodanig gedraaid dat een zo groot mogelijke intensiteit van de directe röntgenstralenbundel wordt opgevangen door de geigertelbuis die in de nulstand is geplaatst. Het instelvlak van de preparaathouder staat dan nauwkeurig evenwijdig aan de richting $2\theta = 0^\circ$. Bij het aftasten staan nu de draaiingshoeken van het preparaat en van de telbuis nauwkeurig in de verhouding 2:1.

as verwijderd zijn, dan zouden — als de diffractie alleen aan het preparaatoppervlak plaatsvindt, zoals bij sterk absorberende materialen bij benadering het geval is — de intensiteitsmaxima van de diffractielijnen in de buurt van $2\theta = 45^\circ$ reeds met $\Delta 2\theta = 0,045^\circ$ zijn verschoven.

Meting van relatieve lijnintensiteiten

Aangezien bij het opnemen van röntgendiffractiediagrammen met de geigertelbuis (in tegenstelling met de fotografische methode) iedere lijn van het diagram afzonderlijk wordt gemeten, moet de intensiteit van de primaire röntgenstralenbundel in hoge mate stabiel zijn, ten einde betrouwbare meetresultaten voor de relatieve sterkte der diffractielijnen te verkrijgen. De generator van het thans voor de diffractometer gebruikte röntgenapparaat werkt met tweefazig gelijkgerichte wisselspanning, waardoor een betrouwbaarder regeling mogelijk is dan in het vroegere toestel, waarbij de röntgenbuis op wisselspanning (éénfazige gelijkrichting door de röntgenbuis zelf) werkte. Door het gebruik van een

⁸⁾ Dit proces wordt zo geleid dat de ermee gepaard gaande verharding van de oppervlaktelaag een verdere slijtage vrijwel voorkomt.

electronische netspanningsstabilisator en een op tegenkoppeling berustende stroomregelaar worden zowel de spanning als de stroom van de röntgenbuis zodanig constant gehouden dat de variaties over lange tijden minder dan 0,2 % bedragen ⁹⁾.

De intensiteitsmeting van zwakke lijnen wordt vergemakkelijkt door het verloop van de spectrale gevoeligheid van de met argon gevulde geigertelbuis; dit is in het in ¹⁾ aangehaalde artikel reeds besproken. De achtergrondintensiteit van het diffractiediagram, die aan het continue spectrum van kortgolvlige straling is toe te schrijven, wordt met betrekkelijk gering rendement gemeten, hetgeen een zeer zwakke en gelijkmatige achtergrond oplevert, die gunstig afsteekt bij de achtergrond van fotografisch opgenomen diffractiediagrammen (bij gelijke piekhoogte der lijnen). Voor het registreren en meten van zwakke lijnen is verder ook de grote intensiteit van de met water gekoelde röntgenbuis bevorderlijk. Opgemerkt dient te worden dat ook bij de intensiteitsmetingen van sterke diffractielijnen een grotere nauwkeurigheid wordt verkregen, dank zij de tweefazige gelijkrichting. Bij het vergelijken van de intensiteiten van sterke en zwakke lijnen is immers de niet-lineariteit van de geigertelbuis, die veroorzaakt wordt door de na iedere getelde impuls optredende „dode tijd”, een essentiële beperking. Laat men de röntgenbuis met tweefazig in plaats van enkelfazig gelijkgerichte spanning werken, dan wordt bij een zelfde totale aantal quanta, die in willekeurige volgorde bij de geigertelbuis aankomen, de gemiddelde tijdsafstand van twee quanta twee maal zo groot, waardoor het minder vaak voorkomt dat quanta in een „dode periode” arriveren en waardoor dus het effect van niet-lineariteit naar hogere intensiteiten (twee keer zo hoog als vroeger) wordt verschoven.

Moeten de intensiteiten van lijnen in verschillende gebieden van diffractiehoeken 2θ worden gemeten, dan moet rekening worden gehouden met de verschillen in „verlichting” van het 20 mm brede oppervlak van het preparaat, dat in de vaste primaire röntgenbundel roteert. Bij een verticale openingshoek van de bundel van 1° wordt de breedte van 20 mm van het preparaat juist volledig bestreken als het preparaat bij een hoek $2\theta = 17^\circ$ staat. Wordt de hoek groter, dan wordt slechts een gedeelte van het preparaat verlicht. Dit heeft geen invloed op de relatieve lijnintensiteiten mits het reflectievermogen van het preparaat over zijn gehele opper-

vlak volkomen constant is. Voor nauwkeurige metingen is het nuttig gebleken het preparaat in zijn eigen vlak te doen roteren (met een geringe snelheid, bijv. 77 omw/min), ten einde de statistische fluctuaties uit te smeren, die zelfs voor kristallieten van minder dan 20μ in het preparaat merkbaar worden. Zulk een rotatie wordt bewerkstelligd door middel van een hulpas, die door de holle as (C in fig. 13) van de preparaathouder van de goniometer is gevoerd en die door een aan de achterzijde van het toestel geplaatst motortje wordt aangedreven. Op deze wijze wordt een al te groot gedrang in de ruimte rondom het preparaat vermeden en men houdt hier voldoende ruimte over om allerlei accessoires onder te brengen, zoals bijv. kamertjes om het preparaat op hoge of op lage temperatuur te houden.

In het terugstralingsgebied, waar de lijnintensiteiten zeer gering worden en het dus gewenst is weer zoveel mogelijk gebruik te maken van het gehele preparaatoppervlak, wordt de openingshoek van de primaire bundel door inzetten van een bredere spleet tot 4° vergroot. Bij kleine hoeken van Bragg daarentegen ($2\theta < 17^\circ$) moet met kleinere openingshoek worden gewerkt, opdat niet een deel van de bundel naast het preparaat valt. (Ook als men geen lijnintensiteiten wil meten, is dit toch gewenst om overmatige verstrooiing te vermijden; verkleint men de openingshoek tot $5'$, dan kan men op deze wijze nog diffractiehoeken meten die, bij gebruik van CrK α -straling, overeenkomen met roostervlakkenafstanden van ongeveer $90 \text{ \AA}$.) De verwisselbare spleten voor het vastleggen van deze verticale openingshoek, evenals de andere in fig. 7b weergegeven spleten, hebben vaste openingen, wat de reproduceerbaarheid en het gemak van werken zeer ten goede komt. Alle spleten zijn gemaakt van molybdenium, welk materiaal een sterke röntgenstralenabsorptie aan een goede mechanische sterkte paart.

Aftasting van het diffractiediagram; telmethodes

Er zij aan herinnerd dat ten gevolge van de statistische verdeling van de aankomsttijden der quanta de meetnauwkeurigheid van de lijnintensiteit afhangt van het totale aantal impulsen dat door de geigertelbuis wordt geregistreerd als men de buis het hoekgebied van de diffractielijn laat doorlopen ¹⁾. Om aan bepaalde voorgeschreven nauwkeurigheidseisen te voldoen, kan men zich van verschillende telmethodes bedienen. Bij de eenvoudigste methode, die voor de meeste routine-onderzoekingen wordt gebruikt, laat men de buis het diffractiediagram continu aftasten en men meet de gemiddelde stroomsterkte die door de stroomstoten van de

⁹⁾ Bij de Eindhovense uitvoering van de diffractometer wordt een andere, voor algemene diffractiedoeleinden ontworpen röntgengenerator gebruikt (type PW 1010), waarbij een nog hogere mate van stabilisatie wordt verkregen.



Fig. 15. Mechanisme voor de stapsgewijze beweging van de goniometerarm. De aangedreven as van de goniometer maakt één omwenteling voor $\Delta 2\theta = 0,25^\circ$. Op de as kan een wiel met 25 inkervingen worden bevestigd, dat door een pen op het aandrijfwiel van de motoras telkens een kerfstand wordt verder gedraaid. Bevat het aandrijfwiel één pen, dan draait de goniometerarm bij één motoromwenteling met $\Delta 2\theta = 0,01^\circ$; bevat het twee pennen, dan draait hij $0,02^\circ$, enz. Op het aandrijfwiel is plaats voor vijf pennen (zie het losse wielje op de voorgrond). Inklikken wordt bewerkstelligd door een onder veerspanning staande pal, die tegen het ingekerfde wiel drukt.

geigertelbuis wordt verkregen; er ontstaat aldus een registrogram als in fig. 6b is weergegeven. Voor het automatisch aftasten wordt de goniometer door een electromotor aangedreven (M in fig. 13). Een contact, dat met tussenpozen $\Delta 2\theta = 0,5^\circ$ gesloten wordt door een nok op de as van de wormaandrijving van de goniometer, stelt een pen van het registreerapparaat in werking, die aldus de abscisverdeling optekent. De nauwkeurigheid van de geregistreerde lijnintensiteiten hangt van de aftastingsnelheid af. Door middel van verwisselbare tandwielen kan een aftastingsnelheid van $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, 1 of 2° per minuut (in beide richtingen) worden gekozen. Bij grotere aftastingsnelheid kiest men een bredere ontvangspleet, om niet teveel aan intensiteit te verliezen. Dank zij de grote door de röntgenbuis geleverde röntgenintensiteit is de nauwkeurigheid zelfs bij de grootste aftastingsnelheid nog vrij behoorlijk. Het in fig. 6b gereproduceerde registrogram werd met gemiddelde snelheid ($\frac{1}{2}^\circ$ per minuut) opgenomen; het registreren hiervan duurde ongeveer 5 uur.

Dezelfde methode kan worden toegepast om slechts een klein gedeelte van het diffractiediagram te onderzoeken. Men maakt dan gebruik van instelbare aanslagen, die op de goniometer zijn aangebracht (T_1 en T_2 in fig. 13), waardoor de aftastbeweging bij de gewenste grootste of kleinste diffractiehoek kan worden tot staan gebracht of van richting omgekeerd.

Een grotere nauwkeurigheid kan men bereiken door een registrogram punt voor punt op te nemen en daarbij de zg. methode van het vaste impulsaantal toe te passen. In dit geval wordt de continue aftastbeweging van de goniometer door een discontinue, stapsgewijze beweging vervangen. Het mechanisme waarmee men deze stapsgewijze beweging bewerkstelligt, is in fig. 15 te zien. Het kan worden ingesteld voor stapjes van $0,01^\circ$ tot $0,05^\circ$ van de geigertelbuis. Deze wijze van aftasten komt ook te pas bij gebruik van de registrerende „counting rate computer”, een apparaat dat ontwikkeld is om de voordelen van volledig automatische werking en grote nauwkeurigheid in een groot intensiteitsgebied te verenigen.

Om volledig te zijn, vermelden wij hier ook nog een vierde methode voor het verkrijgen van gegevens met de goniometer, nl. de meting van geïntegreerde lijnoppervlakken. Deze en de andere bovengenoemde methodes zullen in een volgend artikel nader worden beschreven. Alle schakelingen die nodig zijn om volgens deze methodes gegevens op te nemen, zijn bijeengebracht in het rek dat men rechts op fig. 2 ziet. Door middel van een kiesschakelaar kan men zeer gemakkelijk van de ene methode tot een andere overgaan.

Samenvatting. De Norelco röntgendiffractometer, die nu al sinds enkele jaren op de markt is, is een geheel gewijzigde uitvoeringsvorm van het diffractie-apparaat met geigerteller dat zes jaren geleden in dit tijdschrift werd beschreven. De nieuwe uitvoering levert een beter scheidend vermogen voor diffractielijnen (de splitsing van $\text{Cu K}\alpha_1\text{-}\alpha_2$ is reeds bij $2\theta > 30^\circ$ zichtbaar) en een grotere nauwkeurigheid bij de meting van diffractiehoeken (aflezing van 2θ tot op $0,01^\circ$) en van relatieve lijnintensiteiten; tevens wordt hierbij een groter gebied van diffractiehoeken bestreken (tot $2\theta = 165^\circ$). Deze verbeteringen zijn te danken aan de invoering van een nieuwe „röntgenoptiek” alsmede aan het gebruik van een normaal röntgenapparaat, met een met water gekoelde röntgenbuis van groot vermogen en met mica-berylliumvensters, en aan een mechanisch uiterst nauwkeurige constructie van de goniometer met geigerteller. De nieuwe röntgenoptiek is gebaseerd op het gebruik van een lijnvormige stralenbron. Hierdoor en door een verticale opstelling van de röntgenbuis en de goniometercirkel is het mogelijk twee goniometers en bijv. twee normale fotografische Debije-Scherrer-camera's gelijktijdig op de vier vensters van een röntgenbuis te laten werken. De aftastingsnelheid kan in stappen worden gevarieerd van $\frac{1}{8}$ tot 2° per minuut; verder is ook een automatische stapsgewijze beweging van de goniometer mogelijk. Behalve een automatische registratie, hetzij continu, hetzij punt voor punt, maakt de elektronische apparatuur die voor dit toestel ontwikkeld is de toepassing van enige speciale telmethodes mogelijk. De verschillende tel- en registreermethodes zullen in een volgend artikel worden beschreven.

SEDIMENTATIE VAN FLUORESCERENDE SCHERMEN IN KATHODESTRAALBUIZEN

door F. de BOER en H. EMMENS.

535.371.07:621.385.832

Het steeds toenemende gebruik van weergeefbuizen voor televisie en van andere kathodestraalbuizen vereist een snelle en goed reproduceerbare methode om het fluorescerende scherm in zulke buizen te kunnen aanbrengen. De problemen die zich hierbij voordoen, zijn groten-deels van kolloïdchemische aard. Een nauwkeurige bestudering van de verschijnselen die bij het afzetten van de laag optreden, is slechts mogelijk als de chemische samenstelling van de laag bekend is. Met behulp van radioactieve „tracers” kan men deze samenstelling bepalen.

Inleiding

Het fluorescerende scherm in een televisie- of kathodestraalbuis bestaat uit een mengsel van stoffen. Uiteraard is de fluorescerende stof zelf, de fosfor, in overgrote concentratie aanwezig, doch tijdens het aanbrengen van het scherm is het noodzakelijk nog een aantal andere componenten toe te voegen, ten einde een goed hechtende en fijnkorrelige laag te verkrijgen. Deze bijmengsels beïnvloeden de eigenschappen van het scherm, zoals de secundaire-emissiecoëfficiënt. Werd deze te klein, dan zou het (isolerende) scherm zich tijdens gebruik van de buis sterk negatief kunnen laden, waardoor het rendement van de fluorescentie en de afbeeldingsgetrouwheid zouden achteruitgaan¹⁾. Ook mag het gehalte aan niet-fluorescerende stoffen niet te groot zijn, daar dit eveneens nadelig is voor het rendement van de fluorescentie. Het is dus zaak de bijmengsels met zorg te kiezen en te doseren.

De bereiding van een fluorescerend scherm gaat tegenwoordig als volgt in zijn werk. De korrels van het fluorescerende poeder worden gesuspenderd in water, waarin waterglas (een gelatineuze oplossing van zuur kaliumsilicaat in water) is opgelost. Bovendien is een gelatineringsmiddel toegevoegd. De suspensie wordt in de ballon gegoten, en het poeder bezinkt na verloop van tijd tot een goed hechtende egale laag. Het oplosmiddel wordt dan afgeschonken. Fig. 1 geeft een indruk van de fabricage.

Het gelatineringsmiddel is noodzakelijk om te voorkomen dat de bezonken laag bij kantelen van de buis (tijdens het afschenken) wegglijdt of dat sommige poederkorrels loslaten. Bovendien moet ook in droge toestand zowel tijdens het pompen als tijdens het gebruik van de buis een goede hechting

van de korrels gewaarborgd zijn; de aanwezigheid van losse korrels in een buis die bij hoge spanningen werkt, moet tot elke prijs worden vermeden.

Als gelatineringsmiddel werd tot voor enkele jaren kaliumsulfaat gebruikt. Een bezwaar van deze „sulfaatmethode” is, dat de tijd nodig voor de vorming van een voldoende hechtende laag vrij lang is, nl. 1 tot 2 uren. Men heeft dan ook gezocht naar gelatineringsmiddelen die sneller werken, en men heeft deze inderdaad gevonden, nl. in zekere oplosbare calcium- of bariumzouten. Bij gebruik van deze zouten, bijv. bariumnitraat, verkrijgt men reeds na ongeveer een kwartier een goed hechtende laag. Dit betekent uiteraard een aanmerkelijk voordeel voor de massafabricage. Aan het gebruik van bariumzouten als gelatineringsmiddel kleeft echter ook een bezwaar, nl. dat de secundaire-emissiecoëfficiënt van de op deze wijze verkregen poederlaag geringer blijkt te zijn dan die van poederlagen bereid volgens de „sulfaatmethode”. Speciaal voor de moderne buizen, die met zeer hoge versnellingsspanningen werken, waarbij de secundaire-emissiecoëfficiënt toch al vrij laag is, dient hiermede rekening te worden gehouden.

Het spreekt vanzelf dat de hechtende eigenschappen van de bezonken laag afhangen van de samenstelling van de oplossing. Men verkrijgt voor de schermen bereid volgens de „bariummethode”, het in fig. 2 weergegeven schema: in het gebied rechts van de getrokken kromme *BAC* moeten de diverse concentraties worden gekozen om een goed hechtende laag te verkrijgen. Hieronder zullen wij op de verklaring van deze figuur nog terugkomen.

Ten einde het inzicht in de processen die zich afspelen tijdens de afzetting van de laag, te verdiepen, en ook om het verband van de samenstelling van de fluorescerende laag met de secundaire-emissiecoëfficiënt na te gaan, werd een onderzoek ingesteld

¹⁾ Zie bijv. J. de Gier, A. C. Kleisma en J. Peper, Secundaire electronenemissie van het scherm van een weergeefbuis, Philips techn. T. 15, 359-365, 1953 (No. 12).



Fig. 1. Blik in het fabricageproces van fluorescerende schermen van televisie-weergeefbuizen. De ballons komen langs de transporteur boven de sedimentatieruimte binnen; op de tafels in de achtergrond worden zij gevuld met de bezinkingsvloeistof. Het afschenken van de vloeistof is te zien op de voorgrond van de foto.

naar het gehalte aan kalium en barium alsmede aan SiO_2 van de fluorescerende lagen die bereid waren op de twee genoemde wijzen. Dit onderzoek, waarbij gebruik gemaakt werd van radioactieve isotopen als „tracers”, willen wij hier kort be-

spreken. Allereerst willen wij enige woorden wijden aan het beeld dat men zich gemaakt heeft van de vormingswijze van de laag.

Vormingsmechanisme van de bezonken laag

In de suspensie omgeven de korrels van het fluorescerende poeder zich met een langzaam groeiend silicaatlaagje. Tijdens de sedimentatie komen de laagjes om de korrels met elkaar in contact. Zij kunnen dan tot een gel vergroeien, waardoor een sterke hechting tussen de korrels onderling (en tussen de korrels en het glas van de buis) wordt verkregen. Bij afwezigheid van het gelatineringsmiddel treedt gelvorming niet of zeer weinig op, waardoor de onderlinge hechting gering blijft en de uiteindelijk gevormde laag instabiel is.

Kaliumsulfaat ontleent zijn gelatinerings-eigenschappen louter aan de electrostatische werking die van de kaliumionen uitgaat en die in staat is de onderlinge electrostatische afstoting van de kiezelzuurgroepen gedeeltelijk op te heffen, waardoor de gelatineringsmogelijkheid wordt. De kaliumionen spelen geen rol als bouwstenen in het gevormde gel en zijn daardoor in staat een in principe onbeperkte hoeveelheid poederkorrels tot hechting te brengen. Het gelatineringsproces kost echter relatief veel

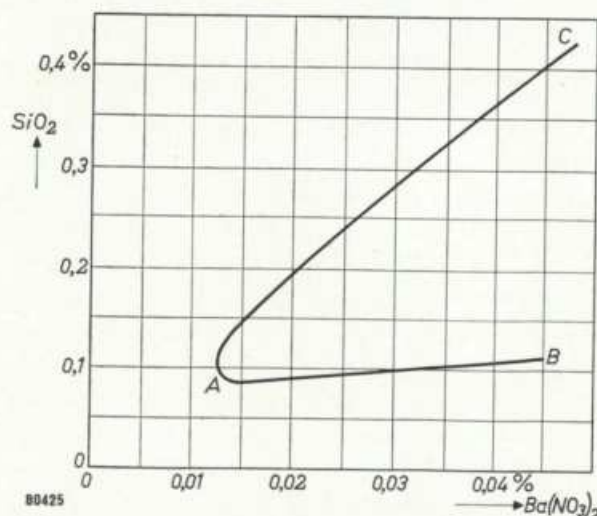


Fig. 2. Schematische voorstelling van de voorwaarden voor hechting van het fluorescerende scherm in een kathodestraalbuis. Verticaal is uitgezet de concentratie in gewichtsprocenten van waterglas, dus van SiO_2 , in de bezinkingsvloeistof; horizontaal de concentratie van het gelatineringsmiddel, i.e. bariumnitraat. Binnen het gebied rechts van de kromme lijn BAC verkrijgt men goed hechtende schermen.

tijd, ca. 1 tot 2 uur, afhankelijk van het kalium-sulfaatgehalte, en duurt dus veel langer dan de sedimentatie zelf.

Bariumzouten veroorzaken onder overigens dezelfde omstandigheden (gelijke zuurgraad!) een veel snellere gelatinering (nl. in ca. 20 minuten), maar in het gevormde gel zijn de bariumionen waarschijnlijk in de vorm van een verbinding aanwezig. Nadat de gelatinering is uitgewerkt, zijn de bariumionen uit de suspensie verdwenen, en korrels die dan nog niet met elkaar vergroeid zijn, zullen ook na langere tijd niet meer vergroeien. De korrelgrootte in de volgende de „bariummethode” gesedimenteerde lagen is dus, bij gegeven bariumconcentratie, begrensd.

Ook bij afwezigheid van fluorescerend poeder treedt bij toevoeging van bariumzouten aan de vloeistof reeds gelvorming op, zoals te merken is aan de geleidelijk toenemende opalescentie van de vloeistof.

Bepaling van de samenstelling van de laag

De samenstelling van de lagen bereid volgens de sulfaatmethode, kan gemakkelijk worden bepaald door de bezonken laag, na afschenken van de bovenstaande vloeistof, te drogen en in gedestilleerd water te brengen. De fosforkorrels lossen niet op, de bindende bestanddelen (in het vervolg kortweg binder genoemd) echter wel, en deze oplossing kan chemisch worden geanalyseerd.

Bij de met behulp van bariumnitraat neergeslagen schermen levert een chemische analyse, zoals hierboven beschreven, niet de gewenste resultaten. Barium en kalium zijn nu nl. tezamen aanwezig en een scheiding van de geringe hoeveelheden waarmee men te maken heeft, is niet gemakkelijk te bewerkstelligen. De oplossing van deze moeilijkheid werd gevonden in het gebruik van radioactieve „tracers”, nl. Ba^{133} (een kunstmatig bereid barium-isotoop met atoomgewicht 133) en K^{42} (een, eveneens kunstmatig bereid, K-isotoop met atoomgewicht 42). Beide isotopen werden gemaakt met behulp van het Amsterdamse cyclotron²⁾. Ba^{133} heeft een halveringstijd van 38,8 uur en zendt zowel zachte γ -straling uit, met een energie van 0,3 MeV, als β -straling (conversie-electronen). Beide stralingsbestanddelen zijn vrij ongevaarlijk, mits bij de uitvoering van de analyse enkele eenvoudige voorzorgsmaatregelen worden genomen. K^{42} heeft een kortere halveringstijd, nl. van 12,4 uur, en zendt een hardere, minder onschuldige, γ -straling uit, met een energie van 1,5 MeV. Daar de tijd die verliep tussen de

bereiding van de preparaten in Amsterdam en hun ontvangst te Eindhoven ca. 16 uur bedroeg, dus van dezelfde orde was als de genoemde halveringstijden, was het zaak het onderzoek onmiddellijk na ontvangst van de preparaten uit te voeren.

Het bariumnitraat werd ontvangen in flesjes, verpakt in lood en gevuld met een oplossing van 100 mg nitraat in 10 cm³ water. Direct na ontvangst werd de oplossing, onder inachtneming van de noodzakelijke voorzorgsmaatregelen, verdund met 500 cm³ gedestilleerd water. Als gevolg van de absorptie der electronen in het water was het preparaat nu zo weinig gevaarlijk geworden dat de normale bewerkingen, mits snel uitgevoerd, met de hand konden worden verricht. Het radioactieve kalium werd ontvangen als een oplossing van KCl in water. Deze werd op dezelfde wijze verdund en aan de bariumnitraatoplossing toegevoegd. Ook deze oplossing kon op normale wijze gedurende korte tijd zonder gevaar worden gehanteerd.

Aan een bekende hoeveelheid van de oplossing waaruit de schermen moesten bezinken, en waarin reeds normaal bariumnitraat aanwezig was, werd 50 cm³ van de radioactieve oplossing toegevoegd. Wegens de homogene verdeling van alle barium-isotopen correspondeert dan een bepaalde radioactiviteit van een deel van het mengsel met een bepaalde totale hoeveelheid barium in dat deel. Na de sedimentatie werden de ballons machinaal leeggeschonken. Hiermede verdween meer dan 99% van de radioactieve stof in de gootsteen, waar zij door de grote verdunning en korte halveringstijd generlei gevaar voor de omgeving kon opleveren; ook de in de ballon resterende straling was niet meer gevaarlijk. Het bezonken fluorescerende poeder werd na droging in een aluminiumbakje uitgespreid, waarna de bepaling van het kalium- en het bariumgehalte van het poeder geschiedde door meting van de stralingsintensiteit (tellen van impulsen) met behulp van een Geiger-Müllerteller. Ter ijking werd van een preparaat met dezelfde hoeveelheid poeder en een bekende hoeveelheid Ba^{133} van dezelfde ouderdom als het in de analyse gebruikte, eveneens de stralingsintensiteit gemeten. Voor de „achtergrond” van de getelde impulsen (kosmische straling e.d.) werd uiteraard gecorrigeerd.

Het gehalte aan SiO_2 van het poeder werd langs normale chemische weg bepaald.

Resultaten van het onderzoek

In de onderstaande tabel zijn enkele uitkomsten van de analyses betreffende de verhouding BaO-SiO_2 in de binder weergegeven, als functie van de

²⁾ A. H. W. Aten Jr. en J. Halberstadt, De productie van radio-isotopen, Philips techn. T. 15, 317-329, 1953 (No. 11).

Analyse van de molecuulverhouding BaO-SiO₂ in gesedimenteerde lagen.

Gew. perc. Ba(NO ₃) ₂ in vloeistof	Gew. perc. SiO ₂ in vloeistof	Molec. verh. BaO-SiO ₂ in vloeistof	Molec. verh. BaO-SiO ₂ in binder	Abs. hoeveelheid neergeslagen binder		
				BaO	SiO ₂	totaal
0,02 %	0,25 %	1:32	1:16	1,5 mg	9,4 mg	10,9 mg
0,02	0,38	1:48	1:18	1,2	8,6	9,8
0,02	0,53	1:64	1:16	1,3	8,0	9,3
0,01	0,12	1:32	1:19	0,7	4,8	5,5
0,01	0,19	1:48	1:19	0,7	4,8	5,5
0,01	0,26	1:64	1:22	0,7	5,9	6,6

concentraties aan bariumnitraat en kaliumsilicaat in de vloeistof. Uit deze tabel blijkt dat de molecuulverhouding BaO-SiO₂ in de binder vrijwel onafhankelijk is van de samenstelling van de vloeistof, hetgeen in overeenstemming is met de hierboven besproken opvatting, dat wij niet met een ingedroogde oplossing te doen hebben, maar dat in de binder het barium en het SiO₂ in de vorm van een verbinding aanwezig zijn. Een tweede argument voor deze conclusie is dat de hoeveelheid binder ruwweg evenredig is aan het Ba-gehalte van de oplossing.

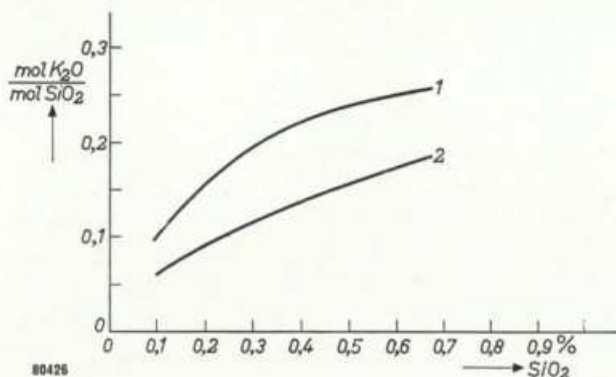


Fig. 3. Verband tussen de molecuulverhouding K₂O-SiO₂ in de binder en de silicaatconcentratie (in gewichtsprocent) in de oplossing: 1) voor schermen bereid volgens de sulfaatmethode, 2) voor schermen bereid volgens de bariummethode.

In fig. 3 is de verhouding K₂O-SiO₂ in de binder voorgesteld als functie van de concentratie van kaliumsilicaat in de oplossing. Kromme 1 geldt voor schermen die volgens de sulfaatmethode zijn bereid, kromme 2 voor schermen die zijn gemaakt met de bariumnitraatmethode. Het is duidelijk dat er geen sprake van is dat de verhouding K₂O-SiO₂ in de binder constant zou zijn; er wordt dus waarschijnlijk tussen deze bestanddelen geen verbinding gevormd.

Deze conclusies zijn geheel in overeenstemming met wat hierboven over het gedrag van de gelatineeringsmiddelen in de oplossing is vermeld. Het in fig. 2 gegeven schema van de hechtende eigenschappen van de bezonken laag kunnen wij nu als volgt

toelichten. De lijn AB stelt het (lineaire) verband voor tussen de hoeveelheid neergeslagen binder en de bariumconcentratie in de oplossing. Links van A is de bariumconcentratie te gering om een voldoende hechtende laag te vormen, onder de lijn AB is de concentratie aan SiO₂ te gering. Naarmate de concentratie aan kalium (afkomstig uit het waterglas) groter wordt, neemt de tijd, nodig voor het bereiken van een goede hechting, toe en boven de lijn AC is deze zo lang geworden dat geen stabiele laag meer wordt gevormd. De kromme AC heeft een zekere helling, daar immers naarmate meer barium in de oplossing aanwezig is, de hechting in de hand wordt gewerkt.

Een indruk van de dikte van het geadsorbeerde binderlaagje om de bezonken fosforkorrels kan men verkrijgen door het verband te bestuderen tussen de absolute hoeveelheid binder die wordt neergeslagen, en de fosforconcentratie in de suspensie. Dit verband is in fig. 4 voorgesteld; het is nagenoeg lineair. Het stuk dat de kromme afsnijdt van de verticale as is een maat voor de hoeveelheid binder die op het glas van de buis neerslaat. Uit de helling van de lijn kan, indien de korrelgrootte van de fosfor bekend is, de hoeveelheid binder per korrel, en daaruit de dikte van het geadsorbeerde laagje, worden berekend. Gevonden werd een dikte van de orde van grootte van 100 Å (10⁻⁶ cm). Deze waarde is in goede overeenstemming met proeven over de versnellingsspanning die de

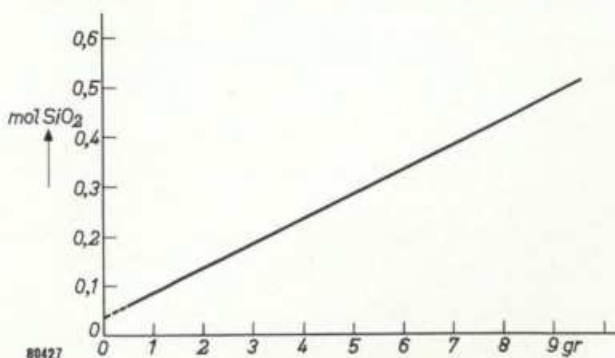


Fig. 4. De absolute hoeveelheid neergeslagen binder als functie van de absolute hoeveelheid fosfor in de suspensie. Het stuk dat de kromme afsnijdt van de verticale as, stelt de hoeveelheid op het glas van de buis neergeslagen binder voor. De helling van de kromme is een maat voor de hoeveelheid binder die per fosforkorrel geadsorbeerd is.

electronen in de buis moeten ondervinden om nog juist fluorescentie te kunnen veroorzaken. Deze versnellingspanning bepaalt nl. de indringingsdiepte van de electronen in de binderlaag. Het blijkt dat de indringingsdiepte behorend bij de waargenomen minimumversnellingspanning, eveneens van de orde van grootte van 100 Å is.

Het is van belang, speciaal voor buizen bestemd voor hoge spanningen, dat in het scherm de kaliumconcentratie zo groot mogelijk is, daar hiermee, zoals reeds eerder werd aangeduid en in fig. 5 is toegelicht, een grote secundaire-emissiecoëfficiënt van het scherm gepaard gaat. Dit kan men bereiken, volgens de resultaten die in fig. 3 zijn voorgesteld, door de concentratie aan kaliumsilicaat in de vloeistof

stof zo groot mogelijk te maken. De verhouding BaO-SiO_2 in het scherm wordt hierdoor niet gewijzigd, maar wel de tijd nodig om een goede hechting te verkrijgen; deze wordt langer.

Zoals uit fig. 3 blijkt, kan de grootste kaliumconcentratie in het scherm bereikt worden met de sulfaatmethode; de kaliumconcentratie gaat uiteraard achteruit als men een deel van het kalium door barium vervangt. De aanwezigheid van barium heeft echter, zoals reeds werd opgemerkt, het voordeel dat de laag sneller hecht. Men dient dus te streven naar een samenstelling van de suspensie die enerzijds zoveel barium bevat dat de hechtingsnelheid binnen enigszins redelijke grenzen ligt, doch waarvan anderzijds de bariumconcentratie niet zo groot is dat de secundaire-emissiecoëfficiënt van het scherm ontoelaatbaar klein wordt.

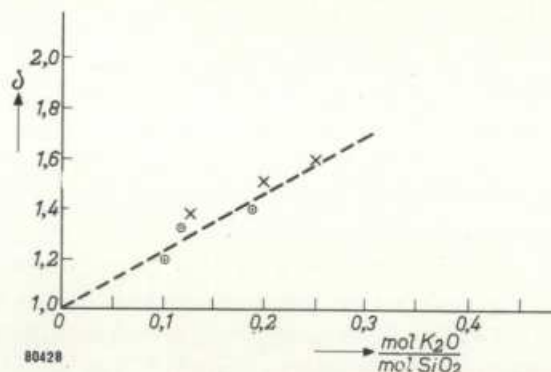


Fig. 5. Secundaire-emissiecoëfficiënt δ van het fluorescerende scherm als functie van de molecuulverhouding $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$ in de binder. De door kruisjes aangegeven meetpunten hebben betrekking op schermen bereid volgens de sulfaatmethode, de open cirkeltjes op schermen bereid volgens de bariummethode.

Samenvatting. Het fluorescerende scherm in een weergeefbuis voor televisie of in een andere kathodestraalbuis, wordt aangebracht door sedimentatie uit een suspensie. In dit artikel wordt ingegaan op de processen die zich tijdens het neerslaan afspelen. De invloed van een gelatineringsmiddel op de hechtende eigenschappen van de gevormde laag blijkt groot te zijn. Tot voor kort werd kaliumsulfaat als gelatineringsmiddel gebruikt, tegenwoordig wordt de voorkeur gegeven aan bariumzouten, die een snellere hechting bewerkstelligen. Door chemische analyse van de uit de diverse oplossingen bezonken schermen wordt een inzicht verkregen in het gedrag van de gelatineringsmiddelen. Voor de analyse van Ba en K in de met bariumzouten neergeslagen schermen werd gebruik gemaakt van, als „tracers” fungerende, radioactieve isotopen van deze elementen. Ook het verloop van de secundaire-emissiecoëfficiënt van het scherm met de samenstelling kon op deze wijze worden bestudeerd.

EEN FOTOMULTIPLICATORBUIS VOOR SCINTILLATIETELLINGEN

door R. CHAMPEIX *), H. DORMONT *) en E. MORILLEAU *). 621.383.27: 539.16.08

Voor experimenten met radioactieve stoffen is het van groot belang te kunnen beschikken over nauwkeurige en gevoelige meetmethodes waarmede de optredende straling kwalitatief en kwantitatief onderzocht kan worden. Hiervoor kunnen o.a. de reeds lang bekende scintillatie-eigenschappen van sommige kristallen benut worden, indien de optredende lichtflitsen in een fotomultiplicatorbuis omgezet worden in elektrische stromen. De auteurs beschrijven een voor dit doel ontwikkelde fotomultiplicatorbuis.

Voor het meten van straling van radioactieve stoffen zijn verschillende methodes bekend en in gebruik. Veel worden bijv. de zg. Geiger-Müller-telbuizen gebruikt¹⁾; in deze met gas gevulde buizen worden door invallende radioactieve straling kort durende ontladingen opgewekt, waarbij vrij grote stroomstoten door de buis vloeien. Deze stroomstoten geven over een geschikt gekozen weerstand zo grote spanningsstoten dat deze met eenvoudige elektronische hulpmiddelen geconstateerd en geregistreerd („geteld”) kunnen worden²⁾.

De eenvoud van de Geiger-Müller-buis, zowel als van de erbij vereiste hulpapparatuur, is de reden dat deze buizen zeer veel toegepast worden, hoewel zij toch ook enkele bezwaren hebben. In de eerste plaats zijn de stroomstoten, welke opgewekt worden door een invallend deeltje, steeds even groot, ongeacht de energie van dit deeltje. Het is dus niet mogelijk om met een Geiger-Müller-buis kwantitatieve gegevens over de energie van de geconstateerde deeltjes te verkrijgen, ten einde zo de energieverdeling van de bij een radioactief proces vrijkomende deeltjes of quanta te onderzoeken.

Een tweede punt in het nadeel van een Geiger-Müller-buis is de vrij lange „dode tijd” van een dergelijke buis. Iedere ontlading duurt enige tijd (ongeveer 100 microseconden) en gedurende deze tijd wordt niet gereageerd op nieuwe invallende deeltjes; deze worden dus voor de telling overgeslagen. Dit effect wordt vooral merkbaar bij sterke straling, zodat het aantal doorslagen per seconde niet meer lineair toeneemt met de intensiteit van de straling.

Voor het onderzoeken van zwakke straling heeft de Geiger-Müller-buis het bezwaar dat het rendement ervan zeer gering is. Slechts $\frac{1}{2}$ à 1 % van alle quanta die de buis treffen, geven aanleiding tot een ontlading en worden dus geteld.

Het is te begrijpen dat men gezocht heeft naar andere meetmethodes voor radioactieve straling, welke deze bezwaren niet hebben. Een oplossing van het probleem bleek mogelijk door gebruik te maken van het „scintillatie”-effect. Dit in 1903 door Crookes bij α -deeltjes gevonden verschijnsel is als volgt te omschrijven. Laat men radioactieve straling op een luminescerend scherm vallen en bekijkt men het scherm met een vergrootglas, dan ziet men op telkens andere plaatsen zeer kort durende lichtflitsjes optreden. Het blijkt dat ieder van deze „scintillaties” opgewekt wordt door één invallend deeltje of quantum en dat de intensiteit van iedere scintillatie evenredig is met de energie van het deeltje. Kon men derhalve het aantal en de intensiteit van de verschillende scintillaties meten met een instrument met korte dode tijd, dan zouden de bovengenoemde bezwaren van de Geiger-Müller-teller overwonnen zijn.

Bij de eerste onderzoeken van het scintillatie-effect werden de scintillaties inderdaad visueel met behulp van een loupe waargenomen en geteld, maar het is duidelijk dat deze methode grote beperkingen heeft. De gedachte om de lichtflitsen met behulp van een fotocel in elektrische impulsen om te zetten, ligt voor de hand, doch de scintillaties zijn zo zwak dat zij met een gewone fotocel moeilijk waar te nemen zijn ten gevolge van het relatief hoge ruisniveau, dat wordt veroorzaakt door de fotocel met bijbehorende versterker. In 1944 hebben Curran en Baker het idee geopperd de scintillaties te tellen met behulp van een fotomultiplicatorbuis, dat is een fotocel waarvan de stroom door secundaire emissie versterkt wordt, hetgeen met veel minder ruis gepaard gaat dan indien men het uitgangssignaal van een fotocel met een normale versterkingsschakeling versterkt. Dit bleek een vruchtbare gedachte te zijn, die sindsdien op verschillende plaatsen met succes gerealiseerd is. Het is aldus inderdaad mogelijk de hierboven genoemde bezwaren van een Geiger-Müller-buis te ondervangen, waarbij men echter niet uit het oog mag verliezen dat deze multi-

*) Laboratoires d'Electronique et de Physique appliquées, Parijs.

¹⁾ Zie bijv. Philips techn. T. 13, 259-270, 1951.

²⁾ Philips techn. T. 14, 349, 1952 en 15, 17, 1953 (No. 1).

plicatorbuizen zelf wel veel gecompliceerder zijn dan de eenvoudige Geiger-Müller-buizen.

Wij zullen in dit artikel een multiplicatorbuis bespreken welke ontwikkeld is in de „Laboratoires d'Electronique et de Physique appliquées” te Parijs. Alvorens op de overwegingen welke ten grondslag liggen aan het eigenlijke ontwerp, in te gaan, bespreken wij in het kort enkele eigenschappen van het scintillerende materiaal, om daarna de voordelen van een fotomultiplicatorbuis, voor zover deze het ruisniveau betreffen, nog eens kort samen te vatten ³⁾.

Keuze van het scintillerende materiaal

Aan het materiaal waarin door de te tellen deeltjes lichtflitsen opgewekt worden, moeten de volgende eisen gesteld worden:

- 1) sterke absorptie van radioactieve straling,
- 2) hoog rendement bij de omzetting van „radioactieve” energie in „licht”-energie,
- 3) geringe eigen absorptie van het geproduceerde licht, dwz. het materiaal moet optisch doorzichtig zijn,
- 4) zo kort mogelijke duur van iedere opgewekte lichtflits, met het oog op een korte „dode tijd”.

Er zijn verschillende stoffen die deze eigenschappen in redelijke mate combineren. Men gebruikt veelal eenkristallen, maar ook sommige polykristallijne materialen, plasticen en vloeistoffen kunnen toegepast worden. Ter oriëntering geven wij hier enkele karakteristieke gegevens van eenkristallijne materialen welke onder andere gebruikt worden. De opgegeven golflengte betreft het maximum van een 1000 tot 2000 Å breed continu spectrum.

Materiaal	Golflengte van het scintillatielicht in Å	Tijdconstante in sec
Natriumjodide (geactiveerd met thallium) .	4100	$30 \cdot 10^{-8}$
Anthraceen	4400	$3 \cdot 10^{-8}$
Naphtaleen	3500	$5 \cdot 10^{-8}$

Het rendement voor de omzetting van de energie van een geabsorbeerd deeltje in lichtenergie kan onder gunstige omstandigheden tot 20% bedragen. Het percentage van de invallende radioactieve straling dat geabsorbeerd wordt, hangt van de aard

van de straling af en natuurlijk ook van de afmetingen van het kristal. γ -quanta worden vrij sterk geabsorbeerd (ca. 40 %); röntgenstraling wordt door een dergelijk kristal zelfs vrijwel volledig geabsorbeerd.

Ruiseigenschappen van fotocel en fotomultiplicator

De ruiseigenschappen van een fotocel plus versterker enerzijds en een fotomultiplicator anderzijds zijn onderling zeer verschillend, zoals uit het volgende zal blijken.

Bij de combinatie fotocel plus versterker wordt de uitgangsstroom van de fotocel, dwz. de eigenlijke fotostroom, door een weerstand geleid en de over deze weerstand optredende spanning met behulp van één of meer electronenbuizen versterkt. Bij iedere weerstand is tussen de einden een ruisspanning aanwezig als gevolg van de temperatuurbeweging van de electronen in de weerstand. Deze spanning kan in rekening worden gebracht door in serie met de weerstand een ruis-e.m.k. aanwezig te denken. Deze ruis-e.m.k. is evenredig met de wortel uit de weerstand.

Ook bij afwezigheid van fotostroom staat er dus reeds een zekere ruis spanning tussen de einden van de weerstand. Deze ruis spanning vergroot de ruis spanning welke bij aanwezigheid van fotostroom ontstaat als gevolg van de ruiscomponent van de fotostroom. De signaal-ruisverhouding in de aan de versterker toegevoerde spanning is dus slechter dan die van de oorspronkelijke fotostroom.

Door een hogere belastingsweerstand voor de fotocel te kiezen, kan men deze toeneming van het relative ruisniveau verkleinen; immers, bij hogere weerstand neemt de door de fotostroom veroorzaakte spanning lineair met de weerstand toe, terwijl de eigen ruis spanning van de weerstand slechts met de wortel uit de weerstandswaarde toeneemt.

Men kiest daarom steeds een zo hoog mogelijke belastingsweerstand; de grens van het toelaatbare wordt hierbij bepaald door de bandbreedte van het te versterken signaal. De aan de belastingsweerstand parallelgeschakelde parasitaire capaciteit beperkt immers de bandbreedte van de versterking, en wel des te meer naarmate de weerstand hoger is. Zuiver theoretisch redenerend, zou men echter kunnen zeggen dat voor zeer kleine bandbreedten een fotocel plus versterker een even grote uitgangssignaal-ruisverhouding kan hebben als de oorspronkelijke fotostroom.

Bij de fotomultiplicator worden de ruiseigenschappen niet bepaald door de uitgangswaarde, daar de uitgangsstroom (wegens de vooraf-

³⁾ Zie ook bijv. Philips techn. T. 10, 263, 1948. — Een beschrijving van oudere constructies van fotomultiplicatorbuizen vindt men in Philips techn. T. 3, 138, 1938 (buis met 11 trappen en magnetische focussing) en 5, 265-269, 1940 (buis met 4 trappen en electrostatische focussing).

gaande versterking door secundaire emissie) reeds zo groot is dat de eigen ruis spanning van de weerstand te verwaarlozen is. In de plaats hiervan treedt nu, als gevolg van de secundaire emissie, een verhoging van het relatieve ruisniveau op, doordat in de dynodes het door elk invallend electron vrijgemaakte aantal secundaire electronen om een zeker gemiddelde fluctueert.

De spectrale intensiteitsverdeling van deze „secundaire-emissieruis” is gelijk aan die van de oorspronkelijke fotostroomruis. Hieruit volgt dat de verhoging van het relatieve ruisniveau door de secundaire emissie thans niet afhangt van de bandbreedte van het signaal, maar door een constant getal kan worden aangegeven.

Indien men de beschreven ruiseigenschappen van fotocel en fotomultiplicator met elkaar vergelijkt, zou men wellicht geneigd zijn te denken dat de fotocel met versterker het beste was, omdat hier de ruiseigenschappen tenminste nog enigszins te beïnvloeden zijn door beperking van de bandbreedte. Het omgekeerde echter is waar, daar de bijdrage tot het oorspronkelijke ruisniveau ten gevolge van de belastingsweerstand van de fotocel bij praktisch voorkomende bandbreedten veel groter is dan de bijdrage welke het gevolg is van de secundaire emissie in een fotomultiplicator. Met een fotomultiplicator kan men ca. 100 keer zwakkere lichtflitsen waarnemen dan met een fotocel plus versterker.

De aard van het „signaal” bij scintillatietellingen — impulsvormige fotostroomstoten, afgewisseld door stroomloze intervallen — brengt de fotomultiplicator nog meer in het voordeel boven de fotocel met versterker. Indien bij een fotomultiplicator de „donkerstroom” (d.i. de uitgangsstroom bij afwezigheid van licht) volkomen nul gemaakt kon worden, zou, ongeacht de mate van secundaire-emissieruis, iedere lichtflits, hoe zwak ook, een uitgangsstroomimpuls geven, welke bij afwezigheid van achtergrondruis steeds geconstateerd zou kunnen worden. (De grootte van deze stroomstoten zou natuurlijk wel door de secundaire-emissieruis beïnvloed worden.)

Bij een fotocel plus versterker is altijd een achtergrondruis aanwezig, als gevolg van de eigen ruis spanning van de belastingsweerstand. Zeer lage signaalspanningen kunnen wegens de voortdurende aanwezigheid van deze ruis niet meer waargenomen worden.

Terwijl bij een fotocel de weerstandruis aan het zwakste waar te nemen lichtflitsje dus een soort natuurlijke grens stelt, is de overeenkomstige grens bij een fotomultiplicator bepaald door de grootte

van de donkerstroom. Het is duidelijk dat men zal trachten de donkerstroom zo zwak mogelijk te maken; dank zij straks te bespreken maatregelen kan men inderdaad invloed op deze stroom uitoefenen en aldus de gevoeligheid van de multiplier vergroten.

Gewenste eigenschappen van een fotomultiplicatorbuis

Een fotomultiplicatorbuis voor het meten van scintillaties moet de volgende eigenschappen hebben:

- 1) voldoende gevoeligheid, zodat iedere scintillatie aanleiding geeft tot een spanning in de uitgangsketen welke zo groot is dat volgende versterktrappen de signaal-ruisverhouding niet meer merkbaar beïnvloeden,
- 2) laag eigen ruisniveau,
- 3) kleine tijdconstante, zodat snel na elkaar invallende deeltjes ieder afzonderlijk geregistreerd kunnen worden,
- 4) constante verhouding tussen uitgangsstroom en invallende lichthoeveelheid, zodat de uitgangsstroom een getrouwe maat is voor de primaire lichthoeveelheid, dwz. voor de energie van het oorspronkelijke radioactieve deeltje.

Wij zullen de factoren welke deze verschillende eigenschappen bepalen, afzonderlijk beschouwen.

Gevoeligheid

De bereikbare gevoeligheid hangt uiteraard direct samen met de wijze van opbouw van de fotomultiplicator. Er worden twee verschillende systemen van plaatsing van de electrodes bij multiplicatorbuizen toegepast. Bij het eerste systeem is iedere secundair emitterende electrode („dynode”) uitgevoerd in de vorm van een aantal lamellen, welke geplaatst zijn als de latten in een jalouzie (fig. 1). De van de foto-

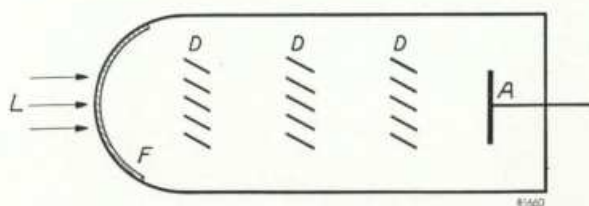


Fig. 1. Principiële bouw van een fotomultiplicatorbuis met in jalouzie-opstelling geplaatste dynodes (D). Het licht valt van links op de fotogevoelige laag (F), de anode A vangt alle geëmitteerde electronen op.

kathode uitgaande electronen bewegen zich naar de eerste dynode, welke een zekere positieve spanning heeft ten opzichte van de kathode. De hier vrijgemaakte secundaire electronen worden vervolgens naar de op nog weer hogere potentiaal staan-

de tweede dynode getrokken, enz. Om later te bespreken reden is voor onze fotomultiplicator de voorkeur gegeven aan het tweede systeem. Hierbij worden de foto-electronen door een geschikt electrisch veld gefocussieerd op een eerste massieve dynode (fig. 2); de hiervan uitgaande secundaire

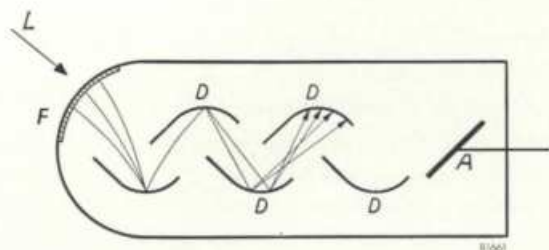


Fig. 2. Fotomultiplicatorbuis met elektrische focussie van de electronen. De letters hebben gelijke betekenis als in fig. 1.

electronen worden weer versneld en afgebogen door het electrische veld tussen eerste en tweede dynode, treffen deze tweede dynode, enz. De opeenvolgende dynodes hebben ook hier een steeds stijgende potentiaal ten opzichte van de fotokathode; de anode, waarop uiteindelijk alle electronen terechtkomen, heeft de hoogste potentiaal.

Het aantal secundair emitterende electrodes hangt enerzijds af van de gewenste stroomversterking, anderzijds van de secundaire-emissiefactor δ van het gebruikte dynodemateriaal. Deze factor is het aantal secundair geëmitteerde electronen per primair invallend electron, gemiddeld over een groot aantal primaire electronen. Een δ van 3 tot 4 is te realiseren door gebruik te maken van met caesiumoxyde bedekte dynodes. Met tien secundair emitterende electrodes in één buis kan men de gewenste mate van stroomversterking bereiken.

Dit kan men als volgt berekenen. Wij gaan uit van een bepaalde radioactieve straling, bijv. de α -straling van het element polonium. Deze straling (energie van elk deeltje ca. 5,3 MeV) laten wij op een anthraceenkristal vallen; het „lichtrendement” van een dergelijk kristal op 20% stellend, vinden wij voor de in licht omgezette energie per invallend deeltje $0,20 \cdot 5,3 \cdot 10^6 \approx 1,0 \cdot 10^6$ eV. Door het aanbrengen van geschikte reflecterende lagen op wanden, kan men bereiken dat deze lichthoeveelheid grotendeels in de fotocel terechtkomt. De golflengte van het aldus in het anthraceen opgewekte licht is 4400 Å, bij welke golflengte elk lichtquant een energie van 2,8 eV vertegenwoordigt. De berekende lichtstraling omvat dus ongeveer $10^6/2,8 \approx 3,6 \cdot 10^5$ lichtquanta.

Een fotokathode heeft bij deze golflengte een rendement van ongeveer 0,1 electron per lichtquantum, zodat het α -deeltje aanleiding zou geven tot ca. $3 \cdot 10^4$ primaire electronen in de fotomultiplicatorbuis. De stroomversterking in een multiplicatorbuis met 10 dynodes en een δ van 3,6 is $3,6^{10} \approx 4 \cdot 10^6$, zodat de anodestroomimpuls, opgewekt door één invallend α -deeltje, $12 \cdot 10^9$ electronen omvat, dwz. correspondeert met een lading van $12 \cdot 10^9 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \approx 2 \cdot 10^{-9}$ coulomb. Als de totale capaciteit van de anodeketen op 20 pF gesteld mag

worden, geeft deze lading aanleiding tot een spanningsverhoging van $Q/C = 2 \cdot 10^{-9}/20 \cdot 10^{-12} = 100$ volt. In werkelijkheid laat men niet zulke grote spanningsvariaties toe, omdat een wisselspanning van een dergelijke grootte aanleiding zou geven tot defocussie van de electronenbundel bij de laatste dynodes, welk effect nog vergroot zou worden door de ruimteladingen welke bij deze stromen optreden. Hierdoor zou het lineaire verband tussen primaire fotostroom en uitgangsspanning verstoord kunnen worden.

Eigen fluctuatieniveau

Zoals wij hierboven reeds bespraken, hangt de goede kwaliteit van een fotomultiplicatorbuis rechtstreeks samen met de afwezigheid van stroom door de buis zolang geen licht op de fotokathode valt. Wij zullen eerst nagaan wat de oorzaak van de electronenemissie zonder lichtinval, de „donkerstroom”, kan zijn.

„Parasitaire” electronen, welke geëmitteerd worden door de fotokathode of de eerste dynode, geven door de erop volgende stroomversterking aanleiding tot veel grotere stromen in de uitgangsketen dan indien parasitaire emissie zou optreden van de andere electrodes. Daarom moet speciaal aan de primaire electrodes in dit verband grote aandacht geschonken worden.

Bij afwezigheid van licht kan spontane electronenemissie optreden door thermische emissie en door koude emissie. De thermische emissie is bij kamertemperatuur in het algemeen zeer klein, maar door de grote stroomversterking in de fotomultiplicator kan deze thermische emissie toch nog storend zijn. Daarom kiest men voor de fotogevoelige laag een materiaal met zo hoog mogelijke uittreepotentiaal, waardoor bij gegeven temperatuur de thermische emissie zo klein mogelijk is. Aangezien voor de foto-emissie deze zelfde uittreepotentiaal overwonnen moet worden, betekent dit dat voor foto-emissie van een dergelijk materiaal lichtquanta met vrij grote energie vereist worden. De golflengtegrens waaronder foto-emissie zal optreden, ligt dus bij kleine golflengten, zodat voor rood licht nog geen foto-emissie ontstaat. Gelukkig geven de meeste voor scintillatietellingen gebruikte kristallen licht van kleine golflengten, zodat deze ongevoeligheid voor rood licht geen bezwaar is. Men past in de fotomultiplicatorbuis fotogevoelige lagen toe, bestaande uit een caesium-antimoniumcombinatie; de uittreepotentiaal hiervan is vrij hoog (1,7 eV) en de grensgolflengte voor de foto-emissie is 7000 Å.

Soortgelijke overwegingen gelden voor de keuze van het secundair emitterende materiaal, waarvoor met caesiumoxyde bedekt koper gebruikt wordt.

Met het oog op de toch steeds in geringe mate aanwezige thermische emissie wordt verder ook het

oppervlak zowel van de fotogevoelige laag als van de secundair emitterende electrodes zo klein mogelijk gehouden. Hierbij moet natuurlijk de grootte van de te gebruiken scintillerende kristallen in aanmerking genomen worden.

Een andere oorzaak van parasitaire emissie kan de zg. koude emissie zijn. Koude emissie treedt op ten gevolge van de directe werking van een uitwendig electrisch veld op het oppervlak van het materiaal. Hiervoor zijn grote veldsterkten noodzakelijk en deze kunnen optreden op plaatsen waar de electrodes scherpe kanten of oneffenheden hebben. Gladde oppervlakken en electrodes met geschikt afgeronde vormen zijn in dit opzicht gunstig.

Er zijn nog andere oorzaken welke aanleiding kunnen geven tot een verhoogd storingsniveau. Hiertoe behoren bij voorbeeld lekstromen, welke tussen de verschillende electrodes kunnen lopen ten gevolge van oppervlakteverontreiniging van het glas of het mica-ondersteuningsmateriaal van de electrodes. Daar de weerstand welke de grootte van deze lekstromen bepaalt, nogal variëren kan en daardoor tot kraakstoring aanleiding kan geven, is het zaak de isolatie van de verschillende electrodes en vooral van de anode zo goed mogelijk te doen zijn. De anodelekstroom loopt immers rechtstreeks door de uitwendige belastingsimpedantie.

In de buis rondzwervende electronen welke het glas raken, kunnen hier aanleiding geven tot fluorescentie. Indien dit fluorescentielicht op de fotokathode valt, kan zo een ongewenste foto-emissie ontstaan, waardoor verhoging van het fluctuatieniveau kan optreden. Men moet de electrodes dus bij voorkeur zo construeren dat de kans dat electronen buiten het electrodesysteem door de buis heen gaan zwerven, zo klein mogelijk is.

Eventueel nog in de buis aanwezige gasresten zijn ook zeer storend, omdat de bij botsing van electronen met gasatomen gevormde positieve ionen zich naar de fotokathode begeven en daar aanleiding geven tot secundaire emissie, welke de primaire electronenstroom op ongewenste wijze beïnvloedt. Aan het vacuumpompen moet daarom grote zorg besteed worden.

Bij de door ons ontwikkelde buis kon, door voldoende aandacht te schenken aan deze verschillende oorzaken van mogelijke storing, de grootte van de „donkerstroom” tot minder dan $5 \cdot 10^{-8}$ ampère beperkt worden, bij een totale stroomvermenigvuldiging van 500 000 keer.

Tijdconstante van de fotomultiplicator

Eén van de hierboven genoemde nadelen van de Geiger-Müller-buizen is de lange „dode tijd” van

deze telbuizen, die ca. 100 μ sec bedraagt. Bij de fotomultiplicatorbuis is de tijd waarin één uitgangsimpuls gevormd wordt, zeer veel korter. Indien wij een ogenblik onderstellen dat de lichtflits op de fotokathode oneindig kort duurt, blijken de volgende factoren de tijdsduur van de aan de anode afgegeven ladingsimpuls te bepalen.

- 1) De snelheidsverdeling van de secundair geëmitteerde electronen.

Tussen de opeenvolgende dynodes staat telkens een spanning van ongeveer 100 volt. Bij een afstand van 5 mm tussen twee electrodes is de looptijd voor electronen welke met snelheid nul van een dynode vertrekken, ongeveer $2 \cdot 10^{-9}$ sec. Ten gevolge van het feit dat de electronen met verschillende beginsnelheid geëmitteerd worden, treedt een dispersie in deze looptijd op, welke op ca. $3,5 \cdot 10^{-10}$ sec gesteld kan worden.

- 2) De tijdconstante van de secundaire emissie.

Deze is, voor zover bekend, zeer klein en van de orde 10^{-22} sec. Variatie van deze tijd zal dus weinig invloed hebben.

- 3) Het doorlopen van ongelijke banen door verschillende electronen.

Doordat de individuele electronen nogal verschillende banen kunnen doorlopen, is de spreiding welke in de looptijd kan optreden, vrij groot, en wel van dezelfde grootte als onder punt (1) genoemd werd, nl. ca. $2 \cdot 10^{-9}$ sec. De „jalouzie-opstelling” van de electrodes (fig. 1) is in dit opzicht ongunstig, omdat hierbij sommige electronen een electrode kunnen overslaan, waardoor grote looptijdverschillen optreden. Om deze reden is deze constructie in de hier beschreven fotomultiplicator niet toegepast.

De oorspronkelijke lichtflits in het scintillatiekristal is niet oneindig kort, zoals wij hierboven veronderstelden, maar is voor de „snelste” kristallen ongeveer 10^{-8} sec. Hieruit volgt dat de verbreding van deze impuls in de fotomultiplicator door de bovengenoemde effecten niet zeer storend is. Uiteindelijk mede bepalend is echter ook de tijdconstante van de uitgangsschakeling van de buis.

In fig. 3 is parallel aan de anodecapaciteit C een voedingsweerstand R getekend. De ontlaad-

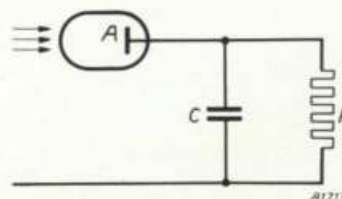


Fig. 3. Anodeketen van een fotomultiplicator (met anode A), gevormd door een voedingsweerstand R en de parasitaire capaciteit C .

tijd van de RC -combinatie moet enerzijds groot zijn ten opzichte van één impulsduur, om zo groot mogelijke spanningsimpulsen te verkrijgen. Anderzijds moet na de impuls de capaciteit zich weer zo snel mogelijk ontladen, opdat een volgende impuls afzonderlijk waargenomen kan worden. Dit vereist klaarblijkelijk juist een korte tijdconstante, beide eisen zijn dus tegengesteld gericht. De tijdconstante van het uitgangscircuit behoeft echter niet kleiner te zijn dan de tijdconstante van het kristal. Praktijkwaarden zijn bijv. een anodeweerstand van 25 000 ohm en een totale eigen capaciteit van ca. 20 pF, hetgeen een tijdconstante van 0,2 μsec betekent. Dit is zeer veel kleiner dan de bij Geiger-Müller-buizen optredende dode tijden van omstreeks 100 μsec .

Stabiliteit van de versterking

Ten einde kwantitatieve metingen te kunnen doen, moeten invallende lichtflitsen van gelijke intensiteit aanleiding geven tot impulsen van gelijke grootte in de anodeketen van de fotomultiplicator. Oorzaken van spreiding in deze grootte kunnen zijn:

- 1) een fotokathode waarvan de gevoeligheid niet op alle plaatsen even groot is („spreiding in de plaats”);
- 2) versterkingsvariatie ten gevolge van wisselende secundaire emissie („spreiding in de tijd”). Dit effect is bij de „jalouzie”-constructie volgens fig. 1 sterker dan bij de constructie volgens fig. 2, om gelijke reden als waardoor de fluctuaties daar ook sterker waren, nl. de mogelijkheid van overslaan van één of enkele electrodes door sommige electronen.

Constructie van de fotomultiplicator

Een schematische tekening van de bouw van de fotomultiplicatorbuis is in fig. 4 gegeven. De oppervlakte van de fotokathode is, de afmetingen van de gebruikelijke kristallen in aanmerking nemende, zo beperkt mogelijk gehouden en is bij deze buis 5 cm^2 . De primaire foto-electronen worden door een Wehnelt-cylinder gefocussieerd op de eerste dynode, welke een potentiaal van +100 volt ten opzichte van de fotokathode heeft. In fig. 4 is te zien dat de plaatjes welke de dynode vormen, aan de randen rond gebogen zijn ten einde plaatselijke hoge veldsterkten te vermijden. Koude emissie wordt hierdoor voorkomen.

Als materiaal voor de fotokathode is de antimonium-caesiumverbinding SbCs_3 gebruikt, waarvan de maximale gevoeligheid bij een lichtgolflengte van 4800 Å ligt. Het glas van de buis is ter plaatse van de fotokathode zeer vlak en zo goed gepolijst dat

direct optisch contact met een scintillerend kristal mogelijk is. In dit geval kan een zeer goed rendement voor de lichtovergang van kristal naar fotokathode bereikt worden.

Aan de electronenoptiek, welke de geëmitteerde electronen op de eerste dynode focuseert, is bijzondere aandacht besteed, waardoor bereikt kon worden dat 90 % van de foto-electronen op deze dynode terecht komt. Hierdoor wordt het aantal in de buis „zwervende” electronen beperkt, zodat de eerder besproken fluorescentie van het glas niet in hinderlijke mate optreedt.

Bij de vervaardiging van de dynodes wordt van zuiver koper uitgegaan. Tijdens het „formeren” van de fotokathode wordt caesium in de buis verdampst. Dit slaat o.a. op de koperen dynodes neer, waardoor een deel van het hierop aanwezige koper-oxyde gereduceerd wordt. De aldus gevormde

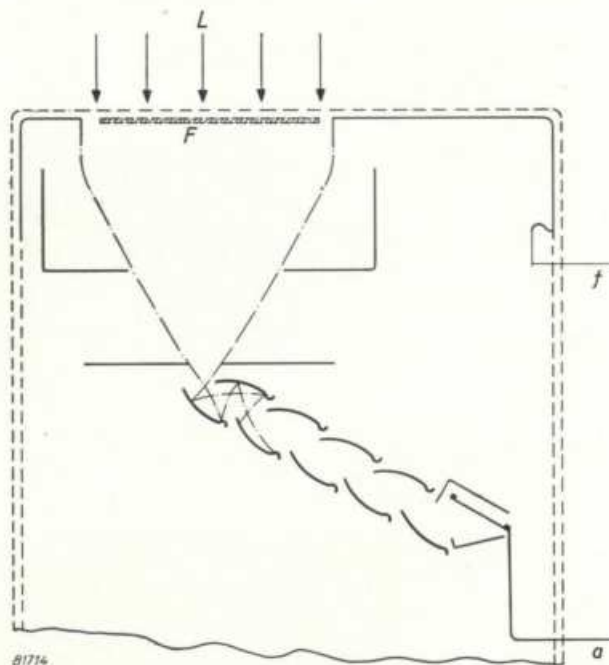


Fig. 4. Bouw van de beschreven fotomultiplicator. Het licht (L) valt op de fotokathode F . De doorvoeren van fotokathode en anode naar buiten zijn met f en a aangegeven.

oppervlaktelaag, bestaande uit koper, caesium, alsmede hun oxydes, heeft een secundaire-emissiefactor $\delta = 4$ bij een energie van de opvallende electronen van 100 V.

De ontgassing van de electrodes en het vacuum-pompen van de buis worden zeer zorgvuldig uitgevoerd, waardoor het aantal gasionen dat zich vormt, zo gering is dat hiervan geen hinder meer onderhouden wordt. De oorspronkelijk toegepaste zirconiumgetter kon uiteindelijk zelfs weggelaten worden.

Fig. 5 geeft een foto van de fotomultiplicatorbuis.

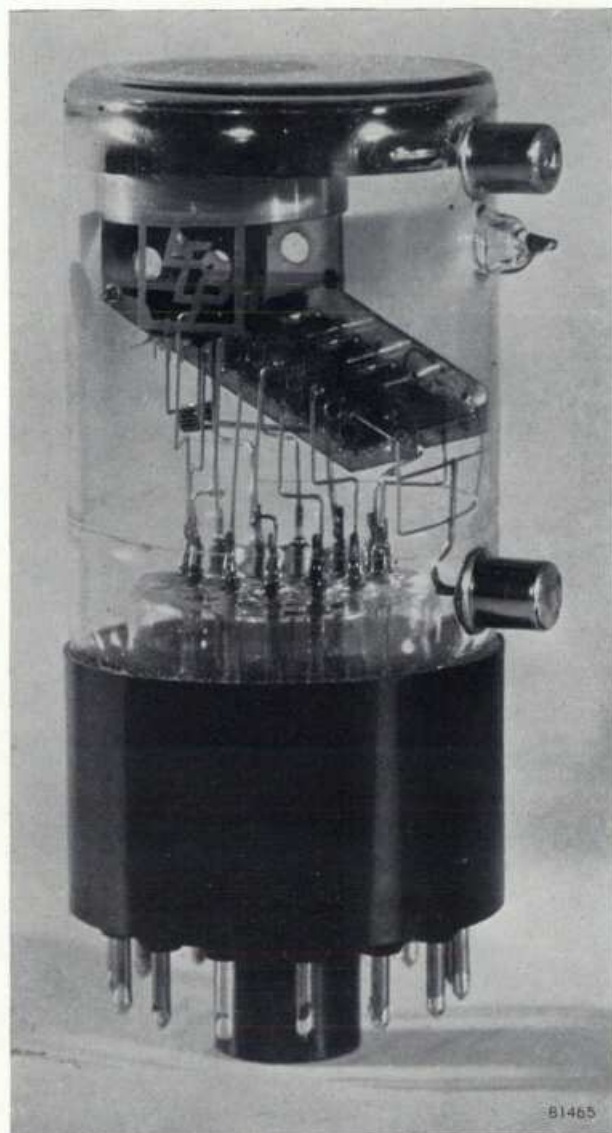


Fig. 5. De fotomultiplicatorbuis. Op de vlakke bovenzijde kan men de ronde fotokathode onderscheiden. Daaronder de Wehnelt-cylinder, welke de electronen op de eerste dynode focuseert. Hoogte van de buis ca. 12 cm.

Geschiktheid voor spectrometrie

Zoals reeds opgemerkt werd, wenst men met behulp van een scintillatieteller ook metingen te kunnen uitvoeren betreffende de energieverdeling van radioactieve straling. Voor deze radioactieve spectrometrie moet de uitgangsspanning van de multiplicator een getrouwe maat zijn voor de energie van de invallende straling. Men kan de kwaliteit van de combinatie van scintillerend kristal en fotomultiplicator, voor zover het deze eigenschap betreft, als volgt onderzoeken.

Men kiest een radioactieve stof waarvan bekend is dat de straling slechts α -deeltjes met één scherp bepaalde snelheid omvat. Hiervoor kan men bijv. gebruik maken van het element polonium, dat α -stralen met een energie van $5,3 \cdot 10^6$ eV uitzendt.

Deze straling wordt geconcentreerd in een op de fotomultiplicator bevestigd scintillerend kristal (bijv. anthraceen). De uitgangsimpulsen van de fotomultiplicator worden aan een telinrichting toegevoerd welke de eigenschap heeft dat alleen impulsen waarvan de grootte boven een zekere (instelbare) drempelwaarde uitkomt, geregistreerd worden.

Men zet nu bij verschillende waarden van de drempelspanning het aantal geregistreerde impulsen per seconde in een grafiek uit als functie van de drempelspanning. Bij zuiver mono-energetische straling en een ideale meetapparatuur moet men dan een rechthoekig diagram verkrijgen (fig. 6), daar

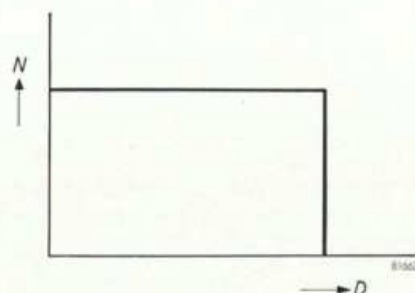


Fig. 6. Grafiek van het aantal impulsen per seconde N als functie van de drempelspanning D van de telinrichting, bij mono-energetische straling en ideale apparatuur.

alle impulsen dan even groot zouden moeten zijn, zodat het aantal geregistreerde impulsen abrupt nul zou moeten worden zodra de drempelspanning van de telinrichting boven een zekere waarde wordt opgevoerd.

In fig. 7 zijn enkele experimentele krommen ge-

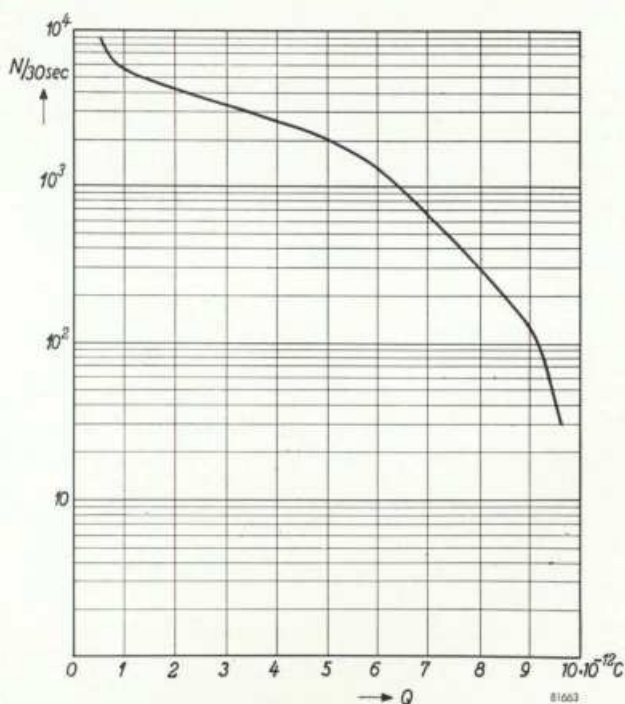


Fig. 7. Aantal impulsen N per 30 seconden als functie van de uitgangslading Q per impuls, voor een niet speciaal voor radio-spectrometrie ontwikkelde fotomultiplicator.

geven voor een fotomultiplicatorbuis welke niet speciaal voor metingen aan radioactieve processen is ontwikkeld, terwijl *fig. 8* het resultaat van metingen met de hier beschreven buis geeft. De ook hier

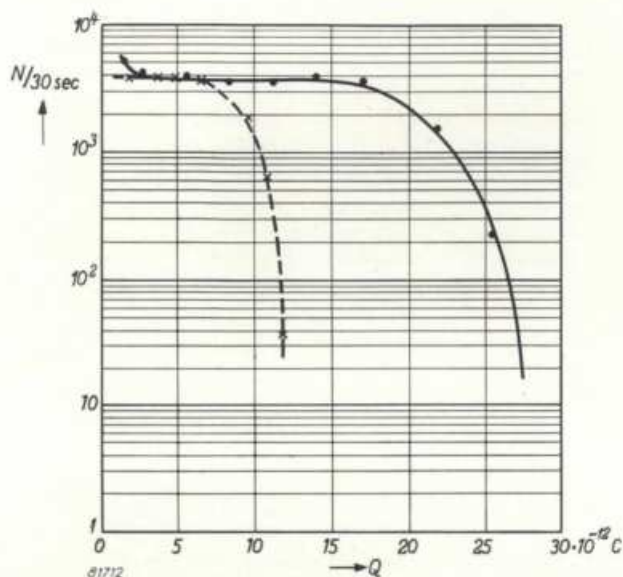


Fig. 8. Overeenkomstige krommen als in fig. 7, opgenomen met de in dit artikel beschreven fotomultiplicator voor twee verschillende snelheden van de invallende α -deeltjes.

nog aanwezige, zij het veel geringere, afronding van de rechthoekvorm kan veroorzaakt worden door verschillende effecten, zoals bijv.:

- 1) niet-mono-energetische straling,
- 2) scintillaties van het kristal niet steeds evenredig met de energie van het invallende deeltje,
- 3) niet-homogeniteit van de fotogevoelige laag,
- 4) invloed van fluctuaties in de multiplicator,
- 5) niet oneindig scherpe selectie bij de „drempel” van de telinrichting.

Andere toepassingen van de fotomultiplicatorbuis

Behalve voor radioactieve spectrometrie kan een gevoelige scintillatieteller ook voor diverse andere doeleinden bij experimenten met radioactieve stoffen gebruikt worden. Wij noemen bijv. het aantonen van de „indicatoren” bij het zg. „tracer” werk (in het bijzonder bij biologische en medische toepassingen), het onderzoek van lasnaden met behulp van radioactieve straling, geologisch onderzoek aan de hand van de waarneming van radioactieve straling, enz.

Daarnaast is de grote gevoeligheid voor het meten van geringe lichthoeveelheden van belang, bijv. voor de astronomie, voor het werken met spectrografen met zeer hoog opgevoerd scheidend vermogen en dergelijke. Overal waar de grote lichtgevoeligheid gecombineerd met de mogelijkheid van kwantitatieve metingen van belang is, kan de scintillatieteller met fotomultiplicator toepassing vinden.

Samenvatting. De combinatie van een scintillerend kristal met een fotomultiplicatorbuis voor het onderzoek van radioactieve straling maakt het mogelijk een meetsysteem te ontwikkelen met als belangrijke eigenschappen: grote gevoeligheid (laag ruisniveau), korte „dode tijd” (10^{-7} sec), en elke uitgangsstroomimpuls evenredig met de energie van het invallende deeltje, waardoor spectrometrie bij radioactieve processen mogelijk wordt. Nadat enkele vereiste eigenschappen van het scintillerende materiaal zijn genoemd, wordt besproken waarom een fotomultiplicatorbuis betere ruiseigenschappen heeft dan een gewone fotocel met versterker. Er wordt een fotomultiplicatorbuis beschreven die in de Laboratoires d'Electronique et de Physique appliquées te Parijs is ontwikkeld. Deze buis heeft tien trappen met secundaire emissie, waarmee een totale stroomversterking van 500 000 keer gerealiseerd kan worden. Ten einde het eigen ruisniveau laag te houden, moet alle parasitaire emissie (bijv. thermische of koude emissie) in de buis zo veel mogelijk verzwakt worden. De tijdconstante van de combinatie scintillatieteller-fotomultiplicator blijkt in hoofdzaak bepaald te worden door de tijdconstante van het scintillerende kristal en de tijdconstante van het uitgangscircuit. De constructie van de buis wordt beschreven en haar geschiktheid voor spectrometrische onderzoeken wordt aangetoond.

ENTROPIE IN WETENSCHAP EN TECHNIEK

II. VOORBEELDEN EN TOEPASSINGEN

door J. D. FAST.

536.75

Nadat in een vorig artikel¹⁾ de algemene aspecten van het begrip entropie zijn behandeld, wordt in dit artikel de toepassing in chemie, physica en techniek aan enkele voorbeelden gedemonstreerd. Als chemisch voorbeeld worden de voor de metallurgie zo belangrijke reductiereacties van metaaloxides behandeld. Als fysisch voorbeeld, waarbij de statistische interpretatie der entropie expliciet tot uitdrukking komt, wordt het paramagnetisme besproken en de hierop gebaseerde methode der adiabatise demagnetisatie, waarmede zeer lage temperaturen kunnen worden verkregen. Als „klassiek thermodynamische” voorbeelden uit de techniek worden vervolgens de warmtemotoren, koelmachines en warmtepompen behandeld, terwijl aan het slot een behandeling van de thermodynamische aspecten der electromagnetische straling volgt.

In het eerste artikel van deze serie (I)¹⁾ is het begrip entropie van verschillende standpunten toegelicht. In dit artikel en ook in de twee volgende willen wij aan een reeks voorbeelden laten zien, dat het entropiebegrif in zeer uiteenlopende gebieden van chemie, physica en techniek een belangrijke rol speelt. De voorbeelden zijn betrekkelijk willekeurig gekozen en vormen slechts een greep uit een veel groter aantal mogelijkheden. Op één van de fraaiste voorbeelden, nl. het nauwkeurig berekenen van de ligging van gasevenwichten (bijv. $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightleftharpoons 2 \text{HBr}$) volgens de methodes van de statistische thermodynamica, kunnen wij hier, vanwege de beschikbare ruimte, helaas niet ingaan. Wij volstaan met erop te wijzen dat men de voor deze berekeningen noodzakelijke entropieën van meeratomige gassen uit hun spectra kan afleiden. Uit de ligging der spectraallijnen vindt men de verschillende rotatie- en vibratietoestanden waarin de gasmoleculen kunnen verkeren. De entropieën worden met behulp van de formule $S = k \ln m$ (zie I) uit de beschikbare translatie-, rotatie- en vibratietoestanden berekend²⁾).

Chemie en metallurgie

Wij zagen in I dat een systeem waarvan de temperatuur en het volume constant worden gehouden, naar een minimale waarde van de vrije energie van Helmholtz

$$F = U - TS$$

streeft. Daarentegen streeft bij constante waarden

van de temperatuur en de druk de vrije energie van Gibbs (of vrije enthalpie)

$$G = U + pV - TS = H - TS$$

naar een minimum. In plaats van de onder het hoofd *De vrije energie* in deel I besproken „concurrentie” tussen U en S , de energie en de entropie, treedt hier die tussen H en S , de enthalpie en de entropie, nl. het streven van $H = U + pV$ naar een minimale en van S naar een maximale waarde.

Bevat het systeem van constante temperatuur en druk verschillende stoffen, dan kunnen volgens het bovenstaande slechts die chemische reacties spontaan tussen deze stoffen optreden waarbij de verandering in de vrije energie van Gibbs

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \dots \quad (\text{II}, 1)$$

negatief is. In deze vergelijking is ΔH de reactiewarmte bij constante druk, dwz. de hoeveelheid warmte die bij een irreversibel verloop van de chemische reactie bij constante waarden van p en T wordt opgenomen, terwijl ΔS de toeneming van de entropie bij het verloop van de reactie is.

Dat ΔH de gewone (irreversibele) reactiewarmte bij constante druk is, volgt onmiddellijk uit de eerste hoofdwet, die hier de vorm aanneemt:

$$Q_{\text{irr}} = \Delta U + p\Delta V = \Delta H. \quad \dots \quad (\text{II}, 2)$$

ΔU en ΔH , de reactiewarmten bij constant volume en bij constante druk, zijn vrijwel aan elkaar gelijk als er geen gasvormige stoffen in de reactieformule optreden (bijv. $\text{PbS} + \text{Fe} \rightarrow \text{Pb} + \text{FeS}$) of als het aantal gasmoleculen bij de reactie niet verandert (bijv. $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{HCl}$). Is echter het aantal bij de reactie gevormde gasmoleculen niet gelijk aan het verdwenen aantal (zoals bij de reactie $2 \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3 \text{H}_2$), dan verschillen ΔU en ΔH volgens

¹⁾ J. D. Fast, Entropie in wetenschap en techniek, I, Philips techn. T. 16, 202-214, 1954 (No. 7), hier verder aangehaald als I.

²⁾ Voor een uitvoerige uiteenzetting van de hierbij gevolgde methodes, verwijzen wij naar het boek: J. D. Fast, Entropie, Centen's Uitg. mij., Amsterdam 1948.

(II, 2) een bedrag

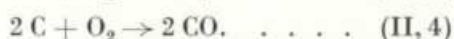
$$p\Delta V = \Delta(pV) \approx nRT,$$

als n het aantal gevormde min het aantal verdwenen grammoleculen gas is. In de chemie is ΔH belangrijker dan ΔU , omdat men de meeste reacties bij constante druk laat verlopen. Wij herinneren er hier aan dat wij de aan een systeem toegevoerde warmte positief noemen (zie I), zodat een exotherme reactie een negatieve reactiewarmte heeft.

Een chemische reactie zal, thermodynamisch beschouwd, een des te grotere neiging hebben te verlopen, naarmate ΔG voor deze reactie meer negatief is. In de thermodynamica noemt men daarom $-\Delta G = -\Delta H + T\Delta S$ de affiniteit van de reactie. Zij is groter naarmate ΔH sterker negatief, dwz. de reactie meer exotherm, en naarmate ΔS sterker positief is, dwz. de entropie meer toeneemt bij de reactie.

Chemische reacties waarin slechts vaste stoffen optreden, gaan in de regel met een zeer geringe verandering van de entropie gepaard en zijn dus bij spontaan verloop altijd exotherm. Treden gassen in de reactievergelijking op, dan is ΔS in het algemeen zeer klein indien het aantal gasmoleculen bij de reactie niet verandert. Neemt daarentegen het aantal gasmoleculen bij het verlopen van de reactie toe, dan neemt ook de entropie in het algemeen sterk toe, aangezien het aantal beschikbare microtoestanden m in de gasvormige toestand veel groter is dan in de gecondenseerde toestand (zie I, waar we zagen dat $S = k \ln m$).

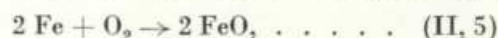
Als voorbeeld beschouwen we de oxydatie van koolstof volgens de twee vergelijkingen



Bij het verloop van (II, 3) komt veel meer warmte vrij (daalt de enthalpie veel meer) dan bij het verloop van (II, 4). Daarentegen verandert de entropie bij het verloop van (II, 3) practisch niet, terwijl zij bij (II, 4), door de verdubbeling van het aantal gasmoleculen, sterk toeneemt. Het gevolg is dat bij betrekkelijk lage temperaturen, waar steeds het energie- (of enthalpie-)effect de overhand heeft, koolstof tot CO_2 verbrandt, terwijl bij hoge temperaturen, waar door de vermenigvuldiging met T (zie verg. (II, 1)) het entropie-effect de overhand heeft, koolstof tot CO verbrandt.

Volgens (II, 1) zal in het laatste geval (ΔS positief) ΔG steeds negatiever worden bij stijgende temperatuur. Met andere woorden: de affiniteit van koolstof tot zuurstof neemt, wat de CO-vorming betreft, bij stijgende temperatuur voortdurend toe.

Daarentegen neemt bij de oxydatie van vaste of vloeibare metalen tot vaste of vloeibare oxydes, bijv.



de affiniteit bij stijgende temperatuur af, aangezien ΔS door de daling van het aantal gasmoleculen negatief is. Het bij stijgende temperatuur dalen van de affiniteit van oxydatiereacties van het type (II, 5) resp. (II, 6) en het gelijktijdig toenemen van de affiniteit van reactie (II, 4) heeft ten gevolge dat er ten slotte voor elk metaal een temperatuur is waarboven, thermodynamisch gesproken, zijn neiging om met zuurstof van een bepaalde druk te reageren kleiner is dan die van koolstof. We hebben zo het voor de metallurgie zeer belangrijke entropie-effect gevonden: bij voldoende hoge temperatuur kunnen alle vloeibare en vaste metaaloxides door koolstof gereduceerd worden.

Voor een meer quantitative beschouwing moeten wij de afhankelijkheid van ΔG van de gasdruk kennen. Zonder de afleiding te geven, vermelden wij dat voor oxydatiereacties van het type (II, 5) en (II, 6) en voor niet te grote O_2 -drukken geldt:

$$\Delta G = \Delta G^0 - RT \ln p_{O_2}, \quad \dots \quad (II, 7)$$

waarin ΔG en ΔG^0 voor elke afzonderlijke reactie hun eigen waarden hebben. ΔG^0 is onafhankelijk van de druk en hangt slechts van de temperatuur af. Voor reactie (II, 4) geldt:

$$\Delta G(4) = \Delta G^0(4) + RT \ln \frac{p_{CO}^2}{p_{O_2}}, \quad \dots \quad (II, 8)$$

In de evenwichtstoestand is $\Delta G = 0$ en dus geldt in die toestand voor een eenvoudige oxydatiereactie van het type (II, 5) en (II, 6), op grond van (II, 7):

$$\Delta G^0 = RT \ln p_{O_2}, \quad \dots \quad (II, 9)$$

Voor reactie (II, 4) geldt in de evenwichtstoestand op grond van (II, 8):

$$\Delta G^0(4) = -RT \ln \frac{p_{CO}^2}{p_{O_2}}, \quad \dots \quad (II, 10)$$

Kennis van ΔG^0 bij een bepaalde temperatuur voor bijv. reactie (II, 6) geeft ons volgens (II, 9) direct de dissociatiedruk van Al_2O_3 bij die temperatuur, dat is de zuurstofdruk waarvoor de affiniteit van reactie (II, 6) nul is. Voor zuurstof van 1 atm daarentegen heeft Al volgens (II, 7) een affiniteit $-\Delta G = -\Delta G^0$. Men spreekt van de „standaard-affiniteit” $-\Delta G^0$ en verstaat daaronder de affiniteit voor het geval dat alle zich vormende en verdwijnende stoffen in hun standaardtoestand zijn, dat wil in de ons in deze paragraaf interesserende gevallen

zeggen: dat alle vaste stoffen en vloeistoffen zuiver zijn en alle gasen een partiële druk van 1 atm hebben en als ideaal kunnen worden beschouwd.

Fig. 1 geeft de standaardaffiniteit van verschillenden oxydatiereacties als functie van de temperatuur. Alle lijnen in de figuur hebben betrekking op de reactie met 1 grammolecuul zuurstof. Links onder in de figuur beginnend, zien wij dat voor de reactie



ΔG^0 beneden 200°C zwak negatief ($-\Delta G^0$ zwak positief) is. De affiniteit neemt, zoals hierboven is uiteengezet, bij stijgende temperatuur af. De lijn die dit weergeeft, is nagenoeg recht, aangezien ΔH^0 en ΔS^0 slechts weinig met de temperatuur veranderen. De helling van de „rechte” wordt volgens

$$\frac{\partial(-\Delta G^0)}{\partial T} = \Delta S^0 \quad \dots \quad (\text{II}, 12)$$

door de bij de reactie optredende entropieverandering bepaald. Bij ca. 200°C bereikt de standaardaffiniteit van reactie (II, 11) volgens de figuur de waarde nul. Bij die temperatuur bevinden Ag en Ag_2O zich dus in evenwicht met O_2 van 1 atm;

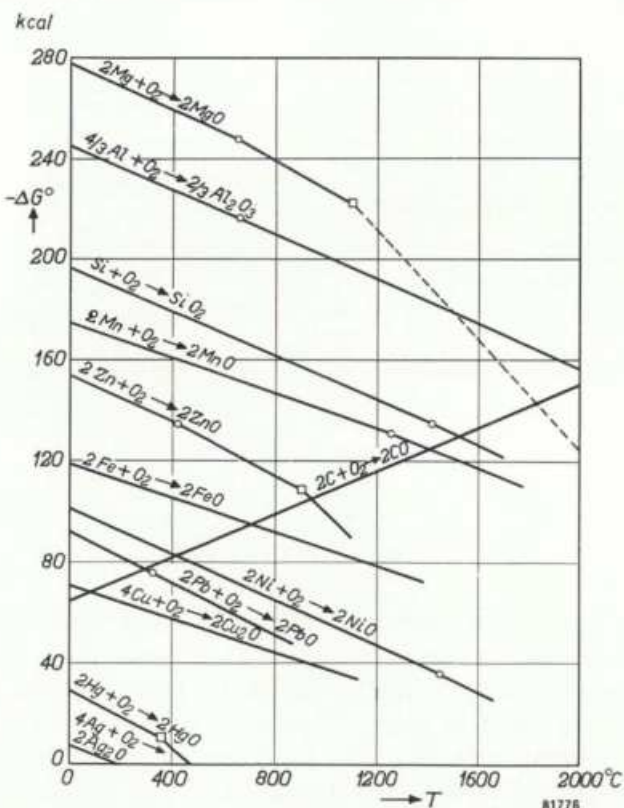


Fig. 1. Standaardaffiniteit in keal van enkele oxydatiereacties als functie van de temperatuur. Elk cirkeltje in de figuur correspondeert met het smeltpunt, elk vierkantje met het kookpunt van een metaal. De affiniteitslijnen zijn niet tot voorbij de smeltpunten en kookpunten der oxydes doorgetrokken.

anders gezegd: bij die temperatuur is de dissociatiedruk van Ag_2O 1 atm. Boven 200°C ontleedt Ag_2O bij een O_2 -druk van 1 atm in zilver en zuurstof.

Ondergaat het metaal of het oxyde een toestandsverandering, dan vertoont de affiniteitslijn een knik. Wij zien dit o.a. bij de tweede lijn links onder, die betrekking heeft op de reactie



Een knik treedt op bij 357°C , het kookpunt van kwik. Boven deze temperatuur is kwik onder een druk van 1 atm gasvormig; zijn entropie is dan veel groter dan in de vloeibare toestand. $\Delta S^0(13)$ is boven 357°C dus meer negatief dan beneden die temperatuur en de lijn loopt steiler naar beneden. Smeltpunten en kristallografische overgangspunten veroorzaken wegens de betrekkelijk geringe entropieveranderingen die hiermee corresponderen, slechts kleine veranderingen in de richting der affiniteitslijnen. Voor de vaste en vloeibare toestand van metaal en oxyde hebben alle lijnen, ruw gesproken, ongeveer dezelfde helling. Dit berust natuurlijk op het feit dat de entropieverandering bij al deze oxydatiereacties in hoofdzaak bepaald wordt door het verdwijnen van 1 mol O_2 .

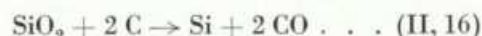
De voor de metallurgie zo belangrijke uitbijter is de lijn voor de reactie $2 \text{ C} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ CO}$, die om reeds besproken redenen bij stijgende temperatuur stijgt. Waar hij een andere lijn, bijv. de lijn



snijdt, zijn de standaardaffiniteiten van de reacties (II, 4) en (II, 14) gelijk, dwz. de standaardaffiniteit van de reactie



die wordt verkregen door (II, 4) van (II, 14) af te trekken, heeft bij de temperatuur van het snijpunt de waarde nul. Dit betekent weer dat de CO-evenwichtsdruk van deze reactie en dus ook van de omgekeerde reactie



bij die temperatuur 1 atm bedraagt. In feite wordt deze druk reeds bij een lagere temperatuur bereikt, aangezien tussen Si en C een tamelijk grote affiniteit bestaat, waardoor de reactie met koolstof in werkelijkheid nog verder voortschrijdt en wel volgens de vergelijking



Deze reactie correspondeert met grotere CO-drukken dan reactie (II, 16). Ten slotte moet men nog rekening houden met de vorming van gasvormig

SiO, waardoor eveneens de inwerking van C op SiO₂ reeds bij lagere temperaturen merkbaar wordt dan men op grond van (II, 16) zou verwachten.

Wij willen nog opmerken dat uit de affiniteitswaarden niets kan worden afgeleid omtrent de *snelheid* van een chemische reactie. Er zijn gevallen waarin ΔG sterk negatief is en waarin toch de reactiesnelheid onmerkbaar klein is. Zo leert fig. 1 dat de standaardaffiniteit van reactie (II, 6) bij kamertemperatuur zeer groot is, terwijl anderzijds de ervaring leert dat voorwerpen van aluminium bij die temperatuur niet merkbaar met zuurstof reageren. Bij een nader onderzoek blijkt dat zich een zeer dunne oxydehuid op het metaal vormt, die het tegen verdere aantasting beschermt, aangezien aluminium- en zuurstofatomen (of -ionen) niet door deze goed afsluitende huid heen kunnen dringen.

Het onderzoek naar de snelheden van chemische reacties valt buiten het gebied van de thermodynamica, een wetenschap die zich slechts met evenwichtstoestanden bezig houdt. Het grote nut van de thermodynamica voor de chemie wordt echter duidelijk als men bedenkt dat van een gewenste reactie eerst bekend moet zijn dat ΔG negatief is, vóór het zinvol wordt naar geschikte katalysatoren te zoeken ter versnelling van de reactie. Wat nog belangrijker is: uit ΔG^0 kan men de ligging van het chemische evenwicht vinden, dwz. men kan de *maximale opbrengst* aan reactieproducten berekenen.

We beschouwen als voorbeeld reactie (II, 4), waarvoor we op grond van de vergelijkingen (II, 1) en (II, 10) kunnen schrijven:

$$\log \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{O}_2}} = -\frac{\Delta H^0}{4,575 T} + \frac{\Delta S^0}{4,575}. \quad (\text{II, 18})$$

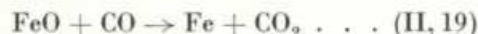
In plaats van het evenwicht onmiddellijk uit ΔG^0 te berekenen, welke grootheid moeilijk direct te bepalen is, kunnen we het dus ook uit ΔH^0 en ΔS^0 berekenen. De eerste van deze twee grootheden, de reactiewarmte bij constante druk onder standaardcondities, is uit calorimetrische bepalingen bekend. De entropieverandering onder standaardcondities (ΔS^0) kan uit de soortelijke warmten worden berekend, welke uit calorimetrische en spectroscopische gegevens bekend zijn.

Van hoe groot belang de kennis van de thermodynamica voor de metallurg is, werd reeds in de vorige eeuw door de grote Franse chemicus Le Chatelier aan een markant voorbeeld toegelicht. Zijn redenering luidde ongeveer als volgt.

Het is bekend dat in hoogovens de reductie van de ijzeroxydes in hoofdzaak tot stand komt doordat zij onder vorming van CO₂ met CO reageren. Het gas dat de hoogoven aan de bovenkant verlaat,

bevat echter een aanzienlijk percentage CO, hetgeen uiteraard als schadelijk en ongewenst werd beschouwd. Omdat men de onvolledigheid van de reactie toeschreef aan een te kort durend contact tussen CO en ijzererts, werden hoogovens van abnormaal grote hoogten geconstrueerd. Het percentage CO in het ontsnappende gas verminderde echter niet. Door kostbare experimenten werd zodoende aangetoond dat aan het vermogen van CO om ijzeroxydes te reduceren een onoverschrijdbare bovenste grens is gesteld. Bij bekendheid met de wetten van het chemische evenwicht zou men dezelfde conclusie heel wat sneller en op zeer veel economischer wijze hebben kunnen bereiken.

Men behoeft, zo voegen wij hieraan toe, slechts de reactie-enthalpie ΔH^0 en de reactie-entropie ΔS^0 van de reactie



voor de standaardcondities te kennen, om de fractie van het CO, die hierbij maximaal in CO₂ kan worden omgezet, onmiddellijk uit de vergelijking

$$\log \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} = -\frac{\Delta H^0}{4,575 T} + \frac{\Delta S^0}{4,575} \quad (\text{II, 20})$$

te kunnen berekenen. Reactie (II, 19) gaat met slechts betrekkelijk geringe veranderingen in enthalpie en entropie gepaard, en wel is bij 25 °C $\Delta H^0 = -3800$ cal en $\Delta S^0 = -3,0$ cal/graad. Gebruik makend van deze waarden, en hun afhankelijkheid van de temperatuur verwaarlozend, vindt men via (II, 20) dat het ontsnappende (CO+CO₂)-mengsel in het temperatuurgebied 1000-2000 °K voor minstens 40 %-60 % uit CO zal bestaan³⁾.

Paramagnetisme

De moleculen van paramagnetische stoffen bezitten een magnetisch moment, dwz. zij gedragen zich tot op zekere hoogte als kleine magneetjes. Het paramagnetisme kan zowel op de bewegingen der electronen in het molecuul als op het intrinsieke impulsmoment („spin”) der electronen berusten. In de meeste moleculen zijn de bewegingen der electronen zodanig gekoppeld dat het resulterende magnetische moment nul is.

Een voorbeeld van een gasvormige paramagnetische stof is zuurstof. De magnetische eigenschappen van O₂ berusten erop dat twee der electronen van elk zuurstofmolecuul „ongepaard” zijn, dwz. gelijk gerichte impulsmomenten („spins”) en daardoor ook gelijk gerichte magnetische momenten

³⁾ Bij een nauwkeuriger berekening, waarbij rekening wordt gehouden met de afhankelijkheid van ΔH^0 en ΔS^0 van de temperatuur, vindt men nog grotere percentages CO.

hebben. Daarentegen zijn de andere electronen in het O_2 -molecuul alle gepaard. Een gasvormig alkalimetaal vormt een nog eenvoudiger voorbeeld, aangezien de paramagnetische eigenschappen in dit geval op de aanwezigheid van slechts één niet-gecompenseerde electronenspin per gasatoom berusten. Verschillende gehydrateerde zouten vertonen een sterke analogie met de beschouwde paramagnetische gasen, aangezien de dragers van de spins in die zouten zo ver van elkaar verwijderd zijn dat hun wisselwerking, evenals in de bedoelde gasen, in eerste benadering te verwaarlozen is.

Brengt men een hoeveelheid zuurstof, gasvormig natrium of paramagnetisch zout in een magnetisch veld, dan komt het streven naar een minimale waarde van de energie overeen met het streven van de permanente atoommagneetjes om zich evenwijdig aan het veld te oriënteren, zoals kompasnaalden dat in het magnetische veld van de aarde doen. Een parallelrichting van alle magnetische assen wordt, althans bij hoge temperatuur, bij lange na niet bereikt, aangezien de thermische beweging, corresponderend met het streven van de entropie naar een maximale waarde, zich hiertegen verzet. De orientatie van elk deeltje ten opzichte van de veldrichting verandert door de thermische bewegingen voortdurend, maar gemiddeld over alle moleculen is er steeds een klein resulterend moment in de veldrichting.

De twee elkaar tegenwerkende tendenties — het energie- en het entropie-effect — in aanmerking genomen, wekt het geen verbazing dat het resulterende moment (de magnetisatie) evenredig blijkt te zijn met de veldsterkte H en omgekeerd evenredig met de absolute temperatuur T . Deze afhankelijkheid van de temperatuur draagt de naam wet van Curie.

Zou men de veldsterkte steeds groter en groter maken, dan zou de magnetisatie op den duur niet meer evenredig met H kunnen blijven toenemen. Ten slotte zou een toestand van verzadiging moeten optreden, waarin alle magnetische assen gelijk gericht zijn. Velden sterk genoeg om deze verzadiging bij kamertemperatuur te bereiken, kunnen echter in het laboratorium niet worden opgewekt. Door een combinatie van sterke velden en zeer lage temperaturen toe te passen, heeft men de toestand van verzadiging voor verscheidene paramagnetische zouten zeer dicht kunnen benaderen. Men heeft hiervan bovendien gebruik weten te maken om nog aanzienlijk lagere temperaturen te bereiken dan voordien mogelijk was. Alvorens dit in de volgende paragraaf te beschrijven, zullen wij de afhankelijkheid van de magnetisatie van H en T voor een eenvoudig geval berekenen.

We beschouwen het geval dat de paramagnetische eigenschappen op de aanwezigheid van één ongecompenseerde electronenspin per molecuul⁴⁾ berusten en dat de richtingen van de magnetische momenten vrijwel onafhankelijk van elkaar zijn. De quantumtheorie leert dat de component van de spin in de richting van een magnetisch veld slechts de waarden $+\frac{1}{2}$ en $-\frac{1}{2}$ (uitgedrukt in eenheden $h/2\pi$) kan hebben. Dit correspondeert met een magnetisch moment $+\mu_B$ of $-\mu_B$ in de veldrichting, als het symbool μ_B een Bohrmagneton voorstelt. De energieën van deze twee toestanden vallen bij een tot nul naderende veldsterkte samen. Bij een veldsterkte H hebben daarentegen de energieën ten opzichte van de veldvrije toestand de waarden $-\mu_B H$ en $+\mu_B H$. We hebben dus met het geval van slechts twee energieniveaus te maken. De verdeling van de magneetjes over deze niveaus als functie van H en T kan als volgt worden berekend.

Van een systeem van N moleculen als de hierboven beschouwde zal zich, bij een bepaalde waarde van H , een grotere fractie op het onderste dan op het bovenste energieniveau bevinden. Geven wij het verschil der bezettingsgetallen met n aan, dan hebben $\frac{1}{2}(N+n)$ moleculen hun magnetisch moment in de richting van het veld en $\frac{1}{2}(N-n)$ in de tegenrichting. Het systeem bezit dan een moment $n\mu_B$ in de richting van het veld en een energie

$$U = U_0 - \frac{1}{2}(N+n)\mu_B H + \frac{1}{2}(N-n)\mu_B H = U_0 - n\mu_B H. \quad (\text{II, 21})$$

Hierin is U_0 de energie bij afwezigheid van een magnetisch veld. Volgens I wordt de entropie van het systeem bepaald door het aantal manieren waarop N moleculen zodanig over twee toestanden kunnen worden verdeeld dat zich $\frac{1}{2}(N+n)$ in de ene en $\frac{1}{2}(N-n)$ in de andere toestand bevinden:

$$S = S_0 + k \ln \frac{N!}{\left\{\frac{1}{2}(N+n)\right\}! \left\{\frac{1}{2}(N-n)\right\}!}. \quad (\text{II, 22})$$

Hierin stelt S_0 het deel van de entropie voor dat onafhankelijk van de orientatie der momenten is.

De vrije energie $F = U - TS$ bevat dus naast een van n onafhankelijke term $U_0 - TS_0$ een term die we, gebruik makend van de formule van Stirling in de benadering (I, 3), kunnen schrijven als

$$F(n) = -n\mu_B H + kT \left\{ \frac{N+n}{2} \ln \frac{N+n}{2N} + \frac{N-n}{2} \ln \frac{N-n}{2N} \right\}. \quad (\text{II, 23})$$

⁴⁾ Korthedshalve wordt van „molecuul” gesproken. Het zal duidelijk zijn dat het hier besprokene ook geldt voor atomen en ionen.

Kon het systeem geheel toegeven aan zijn „streven” naar een minimale waarde van de energie, dan zouden alle moleculen zich op het laagste niveau bevinden ($n = N$). Kon het daarentegen geheel toegeven aan zijn streven naar een maximale waarde van de entropie, dan zouden de moleculen gelijkmatig over beide niveaus verdeeld zijn ($n = 0$). Het compromis (de evenwichtstoestand) ligt volgens I daar waar de vrije energie minimaal is, dus waar $dF(n)/dn = 0$. Hieruit volgt:

$$\frac{kT}{2} \ln \frac{N+n}{N-n} = \mu_B H$$

of, na herleiding:

$$\frac{n}{N} = \frac{e^{\mu_B H/kT} - e^{-\mu_B H/kT}}{e^{\mu_B H/kT} + e^{-\mu_B H/kT}} = \tanh(\mu_B H/kT).$$

Het magnetische moment van het systeem bedraagt dus

$$n\mu_B = N\mu_B \tanh(\mu_B H/kT).$$

Het moment per volume-eenheid is

$$I = N' \mu_B \tanh(\mu_B H/kT) \quad \dots (II, 24)$$

waarin N' het aantal moleculen per volume-eenheid is. Voor $\mu_B H/kT \ll 1$, dwz. voor betrekkelijk zwakke velden of betrekkelijk hoge temperaturen, geldt $\tanh(\mu_B H/kT) \approx \mu_B H/kT$ en dus

$$I \approx \frac{N' \mu_B^2}{kT} H. \quad \dots (II, 25)$$

Voor dit grensgeval hebben wij zo dus de reeds vermelde evenredigheid van I met H en $1/T$ afgeleid. De susceptibiliteit χ wordt in dit gebied gegeven door

$$\chi = \frac{I}{H} = \frac{N' \mu_B^2}{kT}. \quad \dots (II, 26)$$

Wanneer het molecuul meer dan één ongecompenseerde electronenspin bezit, voegen deze spins zich vaak samen tot één resulterende spin van het molecuul. Een dergelijke resulterende spin kan zich op meer dan twee wijzen ten opzichte van een aangelegd magnetisch veld oriënteren. Algemeen kan voor een spinquantumgetal s ($s = \frac{1}{2}$ voor één ongecompenseerde electronenspin) de component in de richting van het magnetische veld slechts de waarden $s, s-1, s-2, \dots, -s+1, -s$ aannemen. Voor het besproken geval ($s = \frac{1}{2}$) waren de componenten $+\frac{1}{2}$ en $-\frac{1}{2}$ mogelijk. Voor $s = 1$ (twee gelijkgerichte spins per molecuul) vinden we de drie mogelijkheden $+1, 0$ en -1 . In het algemeen zijn er $2s+1$ verschillende mogelijkheden van instelling van de spinresultante.

Een berekening die volkomen analoog is aan de hierboven voor $s = \frac{1}{2}$ besprokene, leert dat voor $\mu_B H/kT \ll 1$ geldt:

$$\chi = \frac{N' 4s(s+1) \mu_B^2}{3kT}, \quad \dots (II, 27)$$

een formule die voor $s = \frac{1}{2}$ inderdaad (II, 26) oplevert.

Men schrijft formule (II, 27) wel in de vorm

$$\chi = \frac{N' \mu_{\text{eff}}^2}{3kT}, \quad \dots (II, 28)$$

waarin μ_{eff} een effectief magnetisch moment voorstelt, gegeven door:

$$\mu_{\text{eff}}^2 = 4s(s+1) \mu_B^2.$$

Formule (II, 28) is formeel identiek met de formule voor de dipoolbijdrage tot de elektrische susceptibiliteit, χ_{dip} , van een verdund gas van moleculen zoals H_2O , NH_3 , HCl , die een permanent elektrisch moment μ_{el} bezitten:

$$\chi_{\text{dip}} = \frac{N' \mu_{\text{el}}^2}{3kT} \quad \dots (II, 29)$$

De theoretische achtergrond van de formules (II, 28) en (II, 29) is echter enigszins verschillend. Dit komt hierin tot uiting dat in zeer sterke velden of bij zeer lage temperaturen de elektrische polarisatie wordt gegeven door $N' \mu_{\text{el}}$, terwijl de magnetisatie *niet* gegeven wordt door de analoge uitdrukking $N' \mu_{\text{eff}} = N' 2s(s+1) \mu_B$ maar door $N' 2s \mu_B$.

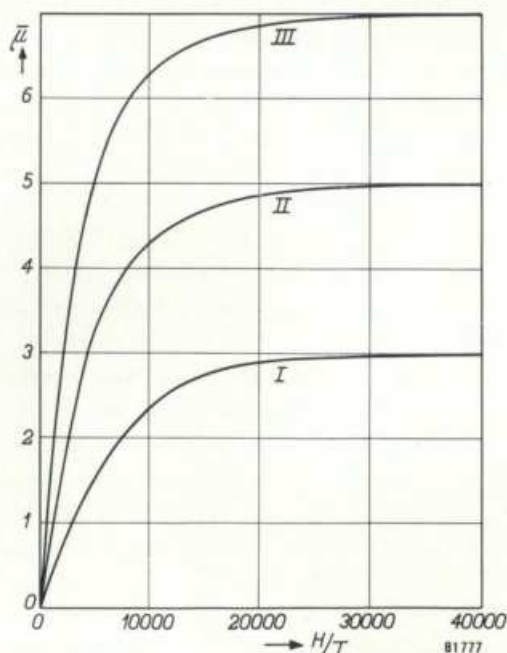


Fig. 2. Gemiddeld magnetisch moment $\bar{\mu}$ in Bohr magnetonen per molecuul als functie van H/T in oerstd per graad voor (I) kalium-chroom-aluin ($s = 3/2$), (II) ijzer-ammonium-aluin ($s = 5/2$) en (III) gadoliniumsulfat-octahydraat ($s = 7/2$). Volgens metingen van C. J. Gorter, W. J. de Haas en J. van den Handel, Proc. Kon. Ned. Akad. Wetensch. **36**, 158-167, 1933, later aangevuld en uitgebreid door W. E. Henry, Phys. Rev. **83**, 559-562, 1952.

Fig. 2 geeft een grafische voorstelling van het magnetische moment als functie van H/T voor drie paramagnetische zouten. Als voorbeeld beschouwen we de middelste kromme, die betrekking heeft op $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, dwz. op ijzer-ammonium-aluin. In deze verbinding is het driewaardige ijzerion de drager van de magnetische eigenschappen. In zijn buitenste electronenschil bevat het $2 + 6 + 5$ electronen ($3s^2 3p^6 3d^5$). Hiervan zijn de vijf $3d$ -electronen ongepaard, dwz. zij hebben gelijk gerichte spins. Alle andere electronen zijn gepaard en niet te beïnvloeden door een magnetisch veld. Het spinquantumgetal van het beschouwde ion is dus $s = 5/2$. In overeenstemming hiermee laat de figuur zien dat het gemiddelde magnetische moment in de veldrichting bij grote waarden van H/T een verzadigingswaarde van 5 Bohr magnetonen per ion bereikt. De figuur laat ook duidelijk zien, dat dit gemiddelde moment in de veldrichting bij kleine waarden van H/T evenredig met H/T is. De beide andere krommen hebben betrekking op kalium-chroom-aluin ($s = 3/2$) en gadoliniumsulfaat-octahydraat ($s = 7/2$).

Het bereiken van zeer lage temperaturen

Door vloeibaar helium onder verminderde druk te laten koken, kan men een temperatuur niet veel lager dan ca. 1 °K bereiken. Aanzienlijk lagere temperaturen kunnen worden bereikt door van de paramagnetische eigenschappen van een zout als het hiervoor genoemde ijzer-ammonium-aluin gebruik te maken. Het effect berust op entropieveranderingen van het systeem van de electronenspinnen der ijzerionen. In Nederland is in het Kamerlingh-Onneslaboratorium te Leiden baanbrekend werk op dit gebied verricht ⁵⁾.

We zagen hiervoor reeds dat de resultante van vijf gelijk gerichte spins, dus ook de resulterende spin van een ferri-ion, slechts zes verschillende orientaties ten opzichte van een magnetisch veld kan aannemen. Is het veld zeer zwak, dan bestaat er vrijwel geen energetische voorkeur voor één der zes orientaties. Anders gezegd: in een zwak veld vallen de zes energieniveaus, die met de mogelijke orientaties corresponderen, vrijwel samen en bij niet zeer lage temperaturen zullen zij een gelijke bezetting hebben.

Elk molecuul van het ijzer-ammonium-aluin kan dus bij kleine waarden van H/T in zes verschillende, maar even waarschijnlijke, paramagnetische toestanden optreden. Een tweede molecuul kan bij elk van de zes toestanden van het eerste molecuul nog

weer in elk der zes toestanden voorkomen. Voor twee moleculen zijn er dus 6^2 , voor een gram-molecuul (N_0 moleculen) 6^{N_0} verschillende toestanden. Het met de paramagnetische eigenschappen van het zout samenhangende deel van de entropie, ook wel paramagnetische entropie of meer speciaal spinentropie genoemd, heeft volgens de bekende formule $S = k \ln m$ de waarde

$$S = k \ln 6^{N_0} = R \ln 6$$

per grammolecuul. In het algemeen: is s het quantumgetal van de spinresultante, dan is de spinentropie per grammolecuul

$$S = R \ln (2s + 1). \quad \dots \quad (\text{II}, 30)$$

De energieniveaus der $(2s + 1)$ verschillende toestanden liggen verder uiteen naarmate het magnetische veld sterker is. Bij een zeer sterk veld en dalende temperatuur lopen de hogere energieniveaus geleidelijk leeg en ten slotte wordt de hiervoor besproken verzadigingstoestand benaderd, waarin bijna alle moleculen zich op het laagste niveau bevinden. De paramagnetische entropie per grammolecuul bedraagt in dit extreme geval

$$S \approx R \ln 1 = 0.$$

Een aanzienlijke verlaging van de temperatuur kan nu worden bereikt door de magnetisch verzadigde stof adiabatisch en reversibel te demagnetiseren. Het optredende effect is geheel analoog aan de temperatuurverlaging die bij de adiabatisch-reversibele expansie van een gas optreedt. In beide gevallen kan men een daling van de temperatuur in twee stappen bereiken. Eerste stap: het volume van het gas wordt op isotherm-reversibele wijze verkleind resp. de magnetisatie van het zout op isotherm-reversibele wijze vergroot. Dit leidt in beide gevallen tot een daling van de entropie (wat het gas betreft, zie I, p. 209) en dus wegens $TdS = dQ_{\text{rev}}$ tot een stroming van warmte uit het gas of zout. Deze wordt naar een warmtereservoir van constante temperatuur afgevoerd (in het paramagnetische geval is dit een hoeveelheid vloeibaar helium, dat onder verminderde druk staat te koken). Tweede stap: het thermische contact met de omgeving wordt verbroken, waarna men de druk op het gas reversibel vermindert resp. het magnetische veld reversibel tot nul laat dalen. Bij dit adiabatisch-reversibele proces blijft de totale entropie van het gas resp. zout, wegens $dS = dQ_{\text{rev}}/T$, onveranderd. In het geval van het gas kan men daarom direct zeggen dat de toeneming van de entropie door de vergroting van het volume gecompenseerd moet worden door een verlaging van de thermische

⁵⁾ Verg. bijv. het artikel van W. J. de Haas, E. C. Wiersma en H. A. Kramers, *Physica* 1, 1-13, 1934.

entropie. Dit houdt een verlaging van de temperatuur in ⁶⁾.

Iets minder eenvoudig is het geval van het paramagnetische zout. De analoge redenering zou hier als volgt luiden. Bij het opheffen van het magnetische veld keert de paramagnetische entropie $S = R \ln (2s + 1)$ terug en dit gaat, wegens het constant blijven van de totale entropie, ten koste van de entropie der atoomvibraties. In feite is

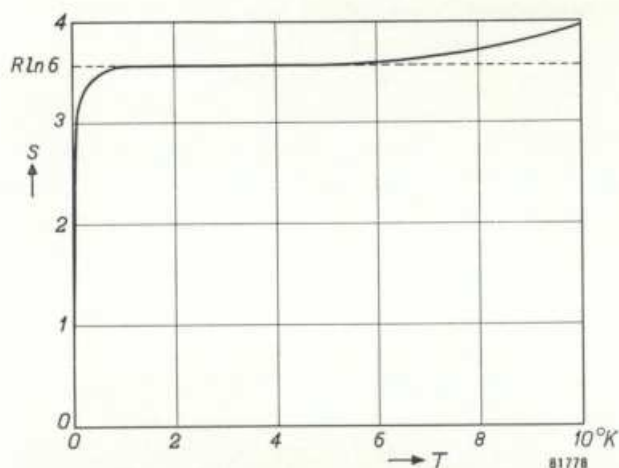


Fig. 3. Entropie in cal per graad van een grammolecuul ijzer-ammonium-aluin (bij afwezigheid van een uitwendig magnetisch veld) als functie van de temperatuur.

deze laatste entropie bij een begintemperatuur van ca. 1 °K uiterst gering, veel geringer dan bovengenoemde paramagnetische entropie. Op het eerste gezicht zou men derhalve kunnen verwachten dat de temperatuur bij de adiabatische demagnetisatie tot 0 °K zal dalen, terwijl bovendien een groot gedeelte van de magnetische ordening hierbij behouden zal blijven. Het laatste is inderdaad het geval, het eerste niet. Men bereikt minimale temperaturen welke gelegen zijn tussen 0,01 en 0,001 °K.

Dat de temperatuur niet nog verder daalt, berust op een geringe, tot nu toe verwaarloosde, wisselwerking tussen de magnetische momenten onderling en tussen de momenten en het kristalrooster. Deze wisselwerkingen hebben ten gevolge dat de energieniveaus der $(2s + 1)$ mogelijke toestanden van de paramagnetische ionen zelfs bij afwezigheid van een uitwendig magnetisch veld niet geheel samenvallen. In overeenstemming met de derde hoofdwet (zie I) zijn daardoor alle spins bij het absolute nulpunt van de temperatuur gericht. Anders gezegd: bij zeer

lage temperaturen verdwijnt de spin-wanorde in een veldvrije ruimte onder de invloed van wisselwerkingskrachten automatisch, waardoor de entropie tot nul daalt. Fig. 3 geeft het verloop weer van de entropie van een grammolecuul ijzer-ammonium-aluin (bij afwezigheid van een uitwendig magnetisch veld) als functie van de temperatuur. Tussen 0,5 °K en 5 °K heeft de entropie een vrijwel constante waarde en wel de reeds eerder genoemde waarde $R \ln 6$. De vibratie-entropie begint pas boven 5 °K een merkbare rol te spelen.

In de vorige paragraaf hebben we gezien dat de twee energieniveaus van een electron in een veld H op een afstand $2\mu_B H$ van elkaar liggen. In eerste benadering kunnen we aannemen dat de $(2s + 1)$ niveaus der paramagnetische ionen op gelijke afstanden $2\mu_B H$ uiteenliggen in een sterk veld H , en dat zij op veel geringere gelijke afstanden $k\theta_0$ uiteenliggen in een veld nul (zie fig. 4). Verder kunnen we (zie boven) de entropie der atoomvibraties bij 1 °K en lagere temperaturen verwaarlozen ten opzichte van de paramagnetische entropie. Deze laatste blijft dus bij de adiabatische „demagnetisatie” vrijwel constant en dat betekent in de statistische opvatting van de entropie dat de electronen-spins bij de eindtemperatuur T_2 (na het opheffen

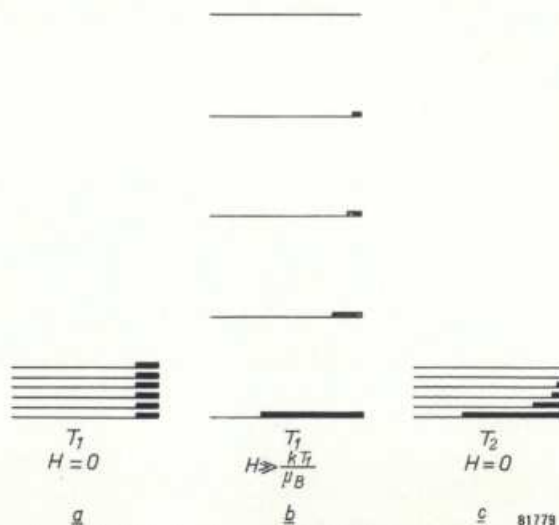


Fig. 4. „Adiabatische demagnetisatie”.

a) Bij de begintemperatuur T_1 is kT_1 veel groter dan de onderlinge afstand der energieniveaus; de spins zijn gelijkmatig over de zes niveaus verdeeld. Dit wordt aangeduid door de dikke lijnen.

b) Bij isotherm aanleggen van een veld H dat zo sterk is dat $\mu_B H \gg kT_1$, lopen de hogere niveaus grotendeels leeg (zie weer de vette lijnen).

c) Bij de adiabatische opheffing van het veld blijft de entropie constant en dit betekent, dat weliswaar de energieniveaus weer even dicht bijeen komen te liggen als in het begin, maar dat de bezettingen dezelfde blijven als in (b).

(Ontleend aan een artikel van N. Kurti in het boekje „Low temperature physics”, Pergamon Press, Londen 1952).

⁶⁾ Dat dit adiabatisch-reversibele proces zich uitstekend leent voor het opwekken van lage temperaturen, wordt aangetoond door de onlangs afgesloten ontwikkeling van de „koudgaskoelmachine”, die volgens dit principe werkt. Men raadplege hiervoor de artikelen van J. W. L. Köhler en C. O. Jonkers, Philips techn. T. 16, 33-43, 1954 (No. 2) en 16, 61-71, 1954 (No. 3).

van het veld) op dezelfde wijze over de rechte groep niveaus in fig. 4 zijn verdeeld als zij bij de begintemperatuur T_1 in het veld H over de middelste groep waren verdeeld. Deze verdeling wordt volgens I bepaald door het quotient van de onderlinge afstand der niveaus en kT , dwz. door $2\mu_B H/kT_1$, resp. $k\theta_0/kT_2$. In ruwe benadering geldt dus:

$$\frac{2\mu_B H}{kT_1} \approx \frac{k\theta_0}{kT_2}, \quad \text{of} \quad T_2 \approx \frac{k\theta_0}{2\mu_B H} T_1. \quad (\text{II, 31})$$

De eindtemperatuur T_2 is dus lager naarmate de wisselwerking tussen de magnetische momenten (en dus $k\theta_0$) kleiner, het veld H sterker en de begintemperatuur T_1 lager is. Aan de eerste eis werd voldaan door zouten als $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ te gebruiken, waarin de magnetische ionen (Fe^{+++}) ver uiteen liggen. Men hoopt in de toekomst nog aanzienlijk lagere temperaturen te bereiken door van de onderling zeer zwak gekoppelde spins van bepaalde atoomkernen gebruik te maken.

Uit het voorgaande blijkt, dat het temperatuurbegrip beneden 1°K niet aan de vibratie-wanorde maar aan de spinwanorde van het beschouwde systeem is gekoppeld. De hogere energieniveaus zijn reeds merkbaar aan het leeglopen bij een temperatuur waarvoor kT gelijk is aan de onderlinge afstand der niveaus, dwz. bij de temperatuur $T = \theta_0$. Deze „karakteristieke temperatuur” kan als een Curie-temperatuur worden opgevat. Zij kan uit metingen van de soortelijke warmte bij benadering worden afgeleid.

Warmtemotoren

Entropiebeschouwingen spelen steeds een belangrijke rol bij de bestudering van machines die dienen om warmte in arbeid om te zetten en vaak met de verzamelnaam warmtemotoren worden aangeduid (stoommachines, heetgasmachines, enz.).

De bewegingen van de atomen van een lichaam, bijv. van de zuiger van een stoommachine, betekenen voor de mens slechts nuttige arbeid voorzover zij gelijk gericht zijn, dwz. voor zover de zuiger zich in zijn geheel verplaatst. Het omzetten van warmte in arbeid komt dus neer op het omzetten van volkomen onordelijke bewegingen van atomen in een gelijk gerichte (ordelijke) beweging, dwz. op een daling van de entropie. Volgens de tweede hoofdwet gaat dit niet zonder dat er een compensatie in de een of andere vorm tegenoverstaat. Een der oudste formuleringen van de tweede hoofdwet luidde dan ook als volgt: Het is onmogelijk om zonder compensatie warmte aan een warmtereservoir te onttrekken en geheel in arbeid om te zetten. Daarentegen ziet men het omgekeerde proces, de volledige omzetting

van arbeid in warmte (bijv. door wrijving), voortdurend vanzelf, dus op irreversibele wijze, optreden. Men spreekt soms van „degradatie der energie”, omdat hierbij een voor de mens kostbare vorm van energie in een waardeloze vorm overgaat.

Hoe slaagt men er, niettegenstaande dit alles, in om warmte in arbeid om te zetten? Gebruik maken van het ons uit het eerste artikel bekende streven van de vrije energie naar een minimale waarde, kan men de entropie verlagen mits deze verlaging gecompenseerd wordt door een gelijktijdige daling van de energie van het (niet-geïsoleerde) systeem. Deze methode is hier niet bruikbaar, omdat een warmtemotor vele malen achtereen een zelfde kringproces moet doorlopen, aan het eind waarvan de zuiger telkens in zijn beginstand terug is en de inwendige energie weer de oorspronkelijke waarde bereikt heeft.

De door de tweede hoofdwet geëiste compensatie moet dus op andere wijze tot stand komen: zij bestaat hierin dat slechts een gedeelte van de verbrandingswarmte van de brandstof in arbeid wordt omgezet, terwijl een ander gedeelte naar koelers, dwz. naar een lager temperatuurniveau, wordt afgevoerd. Tegenover de daling van de entropie, corresponderend met de omzetting van warmte in mechanische energie van de zuiger, staat dus een toeneming van de entropie als gevolg van de afvloeiing van een andere hoeveelheid warmte van de ketel naar de condensor. De stoommachine werkt dan ook in principe als volgt. De stoom doorloopt een kringproces, waarbij in de ketel bij een hoge temperatuur T_1 een hoeveelheid warmte Q_1 wordt opgenomen en in de condensor bij een lage temperatuur T_2 warmte tot een geringer absoluut bedrag Q_2 wordt afgegeven. Het verschil $Q_1 - Q_2$ wordt als arbeid gewonnen.

Volgens de tweede hoofdwet in de vorm $dQ/T \leq dS$, en dus $\oint dQ/T \leq 0$ voor een kringproces, geldt voor onze geschematiseerde stoommachine:

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \leq 0,$$

of:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad \dots \quad (\text{II, 32})$$

Het eerste lid van deze vergelijking is niets anders dan de fractie van de toegevoerde warmte die in arbeid is omgezet, dwz. niets anders dan het nuttige effect van de beschouwde warmtemotor. De bovenste grens van dit nuttige effect zou blijkens de formule bereikt worden door een geheel reversibel werkende machine (Carnot-machine) en wordt gegeven door $(T_1 - T_2)/T_1$.

Voor vele typen stoommachines kunnen we bij benadering stellen $T_1 \approx 430^\circ\text{K}$, $T_2 \approx 300^\circ\text{K}$. De bovenste grens van het nuttige effect is dus ongeveer 0,3 (30%). In werkelijkheid blijft het nuttige effect van dit type machine beneden 20%.

Koelmachines en warmtepompen

De hiervoor besproken warmtemotor kunnen we ook in omgekeerde richting laten lopen. In plaats van warmte van een reservoir van hoge temperatuur naar een van lage temperatuur te laten stromen en een zo groot mogelijk gedeelte ervan „onderweg” in arbeid om te zetten, verrichten we nu arbeid om warmte van het reservoir van lage naar dat van hoge temperatuur over te brengen. Nam het werkende lichaam (het gas of de damp) bij de kringloop van de vorige paragraaf meer warmte bij hoge temperatuur op dan het bij lage temperatuur afstond, nu zal het bij hoge temperatuur meer afgeven dan bij lage temperatuur opnemen. Het verschil is de uitwendige arbeid A , die minstens voor het drijven van de machine nodig is.

De hier bedoelde machine wordt *koelmachine* genoemd, indien zijn taak in het onttrekken van warmte aan het reservoir van lage temperatuur bestaat, en *warmtepomp*, indien zijn taak juist het toevoeren van warmte aan het reservoir van hogere temperatuur is. In het eerste geval zijn we geïnteresseerd in Q_2 en het nuttige effect is

$$\frac{Q_2}{A} \leq \frac{T_2}{T_1 - T_2} \dots \dots \dots (\text{II}, 33)$$

In het geval van de warmtepomp gaat het juist om Q_1 en het nuttige effect is

$$\frac{Q_1}{A} \leq \frac{T_1}{T_1 - T_2} \dots \dots \dots (\text{II}, 34)$$

We beschouwen ter illustratie het geval dat $T_1 = 300^\circ\text{K}$ en $T_2 = 270^\circ\text{K}$. Bedient onze koelmachine een ijskast, dan willen we dus het inwendige van de kast op $270^\circ\text{K} = -3^\circ\text{C}$ houden, terwijl hij in een ruimte van $300^\circ\text{K} = 27^\circ\text{C}$ is geplaatst. In het geval van de warmtepomp onttrekken we warmte aan de buitenwereld van -3°C en gebruiken die om het inwendige van een gebouw op 27°C te houden. De bovenste grens van het nuttige effect is $270/30 = 9$ voor de koelmachine en $300/30 = 10$ voor de warmtepomp. Het werkelijke nuttige effect blijft hier natuurlijk tamelijk ver onder ⁷⁾.

⁷⁾ Soms geeft men er de voorkeur aan de prestatie van een koelmachine of warmtepomp aan te duiden met een grootheid die de waarde 1 nooit kan overschrijden. Men voert dan het begrip „qualiteitsfactor” in en verstaat daaronder de verhouding van het werkelijke tot het maximale nuttige effect. Men vergelijke ook een hierover gemaakte opmerking in het eerste onder ⁶⁾ geciteerde artikel.

Men kan nu begrijpen hoe oneconomisch een verwarming met behulp van een elektrische weerstandskachel is. Op het eerste gezicht zou men zeggen dat het niet gunstiger kan, aangezien alle elektrische energie in warmte wordt omgezet. Het voorgaande echter leert dat we met behulp van een warmtepomp vele honderden procenten kunnen winnen. Het principe van de warmtepomp wordt nog pas op enkele plaatsen in de wereld toegepast. Men gaat bij de praktische uitvoering zo te werk, dat men een vloeistof met grote verdampingswarmte (bijv. CF_2Cl_2) bij lage temperatuur laat verdampen onder onttrekking van de benodigde warmte aan de buitenwereld. De condensatie vindt bij de hogere temperatuur plaats onder afgifte van de condensatiewarmte aan het inwendige van een gebouw. Met zekerheid kan worden voorspeld dat de belangstelling voor de warmtepomp zal toenemen naarmate de energiebronnen waarop men tegenwoordig teert, meer uitgeput zullen raken. De warmtepomp is bijzonder geschikt voor de verwarming van gebouwen omdat zijn nuttige effect blijkens formule (II, 34) juist bij kleine waarden van $T_1 - T_2$ bijzonder groot is.

Uitstraling van warmte en licht

Elk lichaam straalt energie uit, of, anders gezegd: emitteert fotonen. De hoeveelheid energie die in de eenheid van tijd door de eenheid van oppervlakte wordt uitgestraald, neemt sterk toe met de temperatuur en hangt af van de aard van het stralende lichaam. Naarmate een lichaam zwarter is, dwz. meer straling absorbeert, emitteert het ook meer.

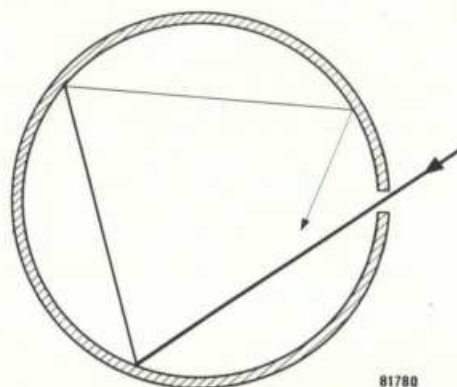


Fig. 5. Een kleine opening in een hol voorwerp straalt en absorbeert als een volkomen zwart lichaam.

Het maximale emissievermogen treedt op bij het „volkomen zwarte” lichaam, het lichaam dat alle erop vallende straling absorbeert. Een dergelijk lichaam bestaat niet, maar wordt door een kleine opening in de wand van een hol lichaam zeer dicht benaderd. Weliswaar wordt van elke door de opening naar binnen vallende straal een gedeelte door de

trefplaats op de binnenwand gereflecteerd, maar dit gedeelte wordt daarna door andere plaatsen van dezelfde wand grotendeels geabsorbeerd (zie fig. 5), en slechts een zeer kleine fractie komt na herhaalde reflectie toevallig door de opening weer naar buiten.

Bevindt het holle lichaam zich op een temperatuur T , dan straalt de opening dus als een volkomen zwart lichaam van die temperatuur. Wat geëmitteerd wordt, is dezelfde straling als die welke in de holle ruimte aanwezig is. Bestudering van deze laatste kan dus een antwoord geven op de voor alle problemen van licht- en warmtestraling zo belangrijke vraag naar de emissie van een zwart lichaam, zoals wij het volkomen zwarte lichaam verder korthedshalve noemen. Wij willen hier niet naar de verdeling van de straling over de verschillende golflengten vragen, maar slechts langs thermodynamische weg de wet van Stefan-Boltzmann voor de totale straling van een zwart lichaam afleiden.

De holle ruimte die we willen beschouwen, is een cylinder voorzien van een gewichtsloze en wrijvingsloos verplaatsbare zuiger. De bodem of een ander gedeelte van het vat bestaat uit een zwart lichaam, de andere wanden, ook de binnenkant van de zuiger, zijn volkomen reflecterend. De zwarte bodem emitteert en absorbeert voortdurend straling. Aangezien deze zich met eindige snelheid voortplant, is voortdurend een hoeveelheid stralingsenergie U in de holle ruimte aanwezig. De met straling gevulde ruimte vertoont vele analogieën met een met gas gevulde ruimte. Een belangrijk verschilpunt is echter dat de dichtheid $u = U/V$ van de stralingsenergie uitsluitend van de temperatuur T afhangt, terwijl de dichtheid van het gas slechts door verandering van het volume kan worden gewijzigd. Het totale aantal fotonen in een holle ruimte verandert met de temperatuur, het totale aantal gasmoleculen blijft constant. De druk van de straling (fotonen) op de wand van onze gasvrije ruimte wordt volgens de electromagnetische stralingstheorie gegeven door $p = \frac{1}{3} u$.

Op het beschouwde systeem, de met straling gevulde ruimte, kunnen we arbeid verrichten door de zuiger te verplaatsen. We kunnen er warmte aan toevoeren door de buitenkant van de zwarte bodem met een warmtereservoir van hogere temperatuur in contact te brengen. Wegens $p = \frac{1}{3} u$ neemt de eerste hoofdwet de vorm aan

$$dU = dQ - \frac{1}{3} u dV.$$

Aan de straling komt ook een bepaalde entropie toe. We kunnen deze uitspraak statistisch funderen door de straling te beschrijven als een gas van fotonen die elk in verschillende energietoestanden

kunnen voorkomen. Op grond van de klassieke thermodynamica kunnen we de bewering nog eenvoudiger direct als volgt rechtvaardigen. Geeft het warmtereservoir op reversibele wijze een hoeveelheid warmte dQ aan de holle ruimte af, dan daalt de entropie van het reservoir. Aangezien de totale entropie bij een reversibele overdracht constant blijft, moet men ook kunnen spreken van de entropie S van de straling (het fotonengas), welke bij de overdracht toeneemt. De combinatie van de eerste en tweede hoofdwet geeft ons dus:

$$dU = T dS - \frac{1}{3} u dV, \quad \dots (II, 35)$$

waarin T de temperatuur van de zwarte straling is, d.i. de temperatuur van de zwarte wand waarmee de straling in evenwicht is. Gebruik makend van de relatie $U = Vu$ of $dU = V du + u dV$, krijgen we

$$dS = \frac{V}{T} \frac{du}{dT} dT + \frac{4}{3} \frac{u}{T} dV. \quad (II, 36)$$

dS is een echte differentiaal in de zin van I (een „totale differentiaal”):

$$dS = \frac{\partial S}{\partial T} dT + \frac{\partial S}{\partial V} dV.$$

$$\text{Daarom geldt: } \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T}$$

en dus, volgens (II, 36),

$$\frac{1}{T} \frac{du}{dT} = \frac{4}{3} \frac{1}{T} \frac{du}{dT} - \frac{4}{3} \frac{u}{T^2},$$

$$\frac{du}{u} = 4 \frac{dT}{T},$$

$$u = a T^4, \quad \dots (II, 37)$$

waarin a een integratieconstante is. Zoals men ziet, is (II, 37) niets anders dan de wet van Stefan-Boltzmann. Aangezien de stralingsintensiteit, de hoeveelheid straling die per seconde op een cm^2 valt, evenredig is met de hoeveelheid energie per cm^3 , kunnen we deze wet ook als volgt formuleren: de totale straling van een zwart lichaam is evenredig met T^4 .

Vult men (II, 37) in (II, 36) in, dan krijgt men

$$dS = 4 a V T^2 dT + \frac{4}{3} a T^3 dV$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{4}{3} a T^3. \quad \dots (II, 38)$$

De energie per volume-eenheid van de straling is dus evenredig met de vierde, de entropie per volume-eenheid met de derde macht van de absolute temperatuur.